

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour l'obtention

du Grade de Docteur ès Sciences

Mention : SCIENCES APPLIQUÉES

par

Gérard POUPA

Ingénieur INSA

Première Thèse

INFLUENCE DE L'ALUMINIUM MÉTALLIQUE SUR LA VOLATILITÉ DES MELANGES A BASE DE CRYOLITHE FONDUE

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 25 Octobre 1966 devant la Commission d'Examen

MM. M. PRETTRE	Président
C. EYRAUD	} Examineurs
M. ROLIN	

EDITIONS DE L'A.G.E.L.

20, Rue François-Garcin — LYON (3°)

1966



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553410_0036

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour l'obtention

du Grade de Docteur ès Sciences

Mention : SCIENCES APPLIQUÉES

par

Gérard POUPA

Ingénieur INSA

Première Thèse

INFLUENCE DE L'ALUMINIUM MÉTALLIQUE SUR LA VOLATILITÉ DES MELANGES A BASE DE CRYOLITHE FONDUE

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 25 Octobre 1966 devant la Commission d'Examen

MM. M. PRETTRE Président

C. EYRAUD }
M. ROLIN } Examinateurs

EDITIONS DE L'A.G.E.L.

20, Rue François-Garcin — LYON (3°)

1966



DOYENS HONORAIRES

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri,

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD, EYRAUD Henri,
DEJARDIN, VIRET, DUFAY Jean

DOYEN

M. BRACONNIER

ASSESSEURS

MM. MESNARD, BOIDIN

PROFESSEURS

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTE	Chimie industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie générale II
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS de CECCATTY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique

MM. DUFAY Maurice	Physique de l'atmosphère
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie générale
CHANEL	Psychophysiologie
MAURY	Méthodes mathématiques de la physique
DEPRAZ	Physique nucléaire
GAUTHIER Jean	Chimie
GAUME	Physique expérimentale
UZAN	Physique
LEGAY	Biologie animale
LAFORGUE	Physique
GERMAIN	Chimie

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM. FERON	Mathématiques
CHENEVOY	Géologie appliquée
GINET	Zoologie
ASCH	Physique
MICHEL Pierre	Minéralogie
Mle MAITROT	Physique
GEVIN	Géologie générale
PONASSE	Mathématiques
d'INCAN	Physique C.S.U.
LEFEBVRE	Mathématiques
PERNET	Mathématiques
CHERY	Physique
BERGEON	Physique C.S.U.
Mle GAUTHERON	Chimie biologique
DESCOTES	Chimie organique
ERBEIA	Physique
Mme ERICSON	Physique générale
LEMOIGNE	Botanique
MARTEL	Mécanique
MATHIEU	Mécanique des fluides
MICHEL Georges	Biochimie

MAITRES DE CONFERENCES

MM. PICARD Philippe	Mathématiques
DEMARCO	Géologie générale
LEBRETON	Biologie végétale
DAVID Jean	Biologie animale
TOUSSET	Chimie propédeutique
FEUVRAIS	Physique-Electricité
SCHMITT	Physique C.P.E.M.
LAURENT	Chimie organique
ROT	Mathématiques
BETHOUX	Mathématiques T.M.P.
Mle CALAIS	Mathématiques

MM. GUSAKOW	Physique
M ^{le} THOMAS	Chimie minérale
AUBIN	Analyse numérique
BUCHWALTER	Mathématiques
BOUZON	Mathématiques C.S.U.
COSNIER	Psychophysiologie
M ^{le} LAMOURE	Biologie végétale
PORTHAULT	Chimie C.S.U.
VALLET	Chimie macromoléculaire
HAUGAZEAU	Analyse numérique
ENAY	Géologie
BERTHET	Biologie végétale C.P.E.M.
BRUN	Biologie animale
DEIMAU	Physique
EL BAZ	Physique-Electricité

MAITRE DE CONFERENCES ADJOINT

M. PIERRON	Chimie
------------	--------

CONSEILLER ADMINISTRATIF

M. BURNET

SECRETAIRE PRINCIPAL HONORAIRE

M. ROUX

A la mémoire de mon père

A mes parents

A ma femme et à ma famille

A Monsieur le Professeur M. ROLIN

En témoignage de mon profond respect
et de ma reconnaissance .

AVANT - PROPOS

Le présent travail a été effectué au laboratoire de Thermodynamique Chimique et d'Electrochimie de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon . Le sujet nous a été proposé par M. Le Professeur M. ROLIN, et la Société d'Electrochimie, d'Electrométallurgie et des Aciéries Electriques d'Ugine a bien voulu en assurer le patronage.

Nous tenons à exprimer à M. le Professeur M. ROLIN notre profonde reconnaissance pour avoir orienté et guidé nos recherches et nous avoir fait bénéficier de son expérience et de ses connaissances en critiquant et en discutant nos résultats.

Nous exprimons nos vifs remerciements à la Société d'Electrochimie, d'Electrométallurgie et des Aciéries Electriques d'Ugine, et plus particulièrement en la personne de Messieurs J. LAMBERTON, C. LONG, M. REY et M. ARMAND, de l'intérêt constant qu'ils ont bien voulu porter à notre travail.

Que M. le Professeur M. PRETTE, Membre correspondant de l'Institut, Directeur du Département de Chimie de l'I.N.S.A., veuille bien agréer l'expression de notre profonde reconnaissance pour avoir accepté de présider notre jury.

Que M. le Professeur C. EYRAUD, Directeur du Département de Mécanique de l'I.N.S.A., accepte notre vive gratitude pour avoir bien voulu examiner ce travail.

Nous sommes heureux de pouvoir témoigner notre reconnaissance à Monsieur le Doyen LEFEBVRE, Directeur Général de l'I.N.S.A., qui a bien voulu nous permettre d'effectuer ce travail dans les laboratoires de l'Institut.

Il nous est agréable, enfin, de souligner tout ce que nous devons à nos camarades et au personnel du laboratoire pour le climat d'amicale sympathie que tous ont su créer, et dont le concours nous a été précieux.

INTRODUCTION

M. ROLIN et J. HOURIEZ (1)(2) ont déterminé le diagramme liquide-vapeur des mélanges à base de cryolithe fondue dans le domaine de composition compris entre NaF pur et la composition AlF_3, NaF . Ils ont utilisé pour cela deux méthodes expérimentales complémentaires :

1 - La méthode d'ébullition, qui permet de déterminer les pressions totales de vapeur des mélanges.

2 - La méthode de transport, qui, les pressions de vapeur une fois connues, permet de calculer les masses molaires moyennes des vapeurs.

Ces travaux apportent des éléments nouveaux pour la connaissance des propriétés thermodynamiques des mélanges. L'intérêt est aussi d'ordre pratique pour l'étude des pertes en fluor des bains d'électrolyse de l'alumine.

Mais en présence d'aluminium métallique (c'est le cas des cuves industrielles), les pressions de vapeur, la composition de ces vapeurs et leur vitesse de formation pouvaient être différentes, car des réactions chimiques sont possibles, l'une libérant du sodium, l'autre formant du monofluorure d'aluminium, dont la pression de vapeur est très supérieure à celle du trifluorure. On remarque que ces réactions sont à l'origine de pertes d'aluminium.

De plus, la libération de sodium entraîne une évolution de la composition des bains qui s'enrichissent en AlF_3 . La formation éventuelle de monofluorure doit pouvoir être caractérisée par la présence de billes d'aluminium dans les condensats, par suite de la dismutation du monofluorure gazeux en trifluorure solide et en aluminium métallique au refroidissement.

Finalement, la volatilité des bains doit être accrue.

C'est cette question qui fait l'objet du présent travail.

La première partie est consacrée à l'étude bibliographique de ce sujet. Un premier chapitre rappelle les données concernant les diagrammes solide-liquide et liquide-vapeur déjà connus. Le second concerne la solubilité de l'aluminium dans les bains à base de cryolithe.

La deuxième partie, expérimentale, apporte un complément aux résultats de M. ROLIN et J. HOURIEZ (1)(2). Il s'agit de mesures en l'absence de métal. En effet, les isothermes de masse molaire moyenne des vapeurs n'ont été déterminées (1)(2) par la méthode de transport qu'aux températures de 850, 950, 1020 et 1100°C. Il convenait de les déterminer avec précision entre 1020 et 1120°C, pour confirmer leur évolution et en tirer des conclusions sur la structure de la phase vapeur. Ces déterminations complémentaires confirment que la vapeur des mélanges à base de cryolithe est une phase complexe, des associations de molécules intervenant, et la polymérisation des molécules NaF en étant en partie responsable.

La suite du travail a été effectuée en présence de métal. La troisième partie concerne les déterminations faites par la méthode d'ébullition, et qui permettent de connaître les pressions totales de vapeur des mélanges dans le domaine de composition allant de la composition $\text{AlF}_3, 3\text{NaF}$ à la composition AlF_3, NaF . Les pressions de vapeur sont plus élevées en présence de métal qu'en son absence, et le phénomène est plus accentué pour les teneurs en AlF_3 inférieures à 30 % en poids dans le mélange salin. Les pressions de vapeur ne sont plus par contre mesurables lorsque les bains comportent un excès de NaF par rapport à la composition $\text{AlF}_3, 3 \text{NaF}$, car les réactions de libération de sodium et de formation du monofluorure sont alors trop vives.

La quatrième partie concerne plus particulièrement la cryolithe pure. On verra que, quelles que soient les conditions de température et de pression, la libération de sodium est effective. Par contre la formation de monofluorure ne se produit que sous pression réduite.

La dernière partie est consacrée à la discussion des résultats. Des indications en seront dégagées au sujet des pertes fluprées des bains d'électrolyse.

PREMIERE PARTIE

BIBLIOGRAPHIE

I - DIAGRAMMES SOLIDE-LIQUIDE ET LIQUIDE-VAPEUR DES MELANGES NaF - AlF_3 EN L'ABSENCE D'ALUMINIUM.

La première connaissance fondamentale pour le présent travail est celle du diagramme binaire solide-liquide NaF- AlF_3 . Ce diagramme est connu depuis FEDOTIEFF et ILJINSKIJ(3), et il est actuellement déterminé au degré près (4). Seule la portion voisine du point indifférent est en principe utile pour la pratique de l'électrolyse industrielle, mais la connaissance complète du diagramme est indispensable pour l'étude physicochimique et thermodynamique du système. Il est maintenant établi qu'à la fusion congruente du composé AlF_6Na_3 , les ions AlF_6^{3-} se dissocient en ions AlF_4^- et 2F^- , la constante d'équilibre étant de l'ordre de 0,02(5).

Comme nous l'avons déjà rappelé, le diagramme liquide-vapeur du binaire NaF- AlF_3 est également connu à l'heure actuelle (1)(2). Le diagramme de pression totale a été obtenu par la méthode d'ébullition. Les pressions de vapeur sont faibles tant que les mélanges comportent un excès de NaF par rapport à la composition $\text{AlF}_3, 3\text{NaF}$, mais elles augmentent rapidement à partir de cette composition. En particulier, comme l'avaient d'ailleurs déjà montré VETJUKOV (6) et VAFNA (7) la pression de vapeur de la composition liquide AlF_3, NaF est très élevée. Les résultats sont discutés notamment en ce qui concerne l'enthalpie de vaporisation, et ils sont complétés en déterminant, par la méthode de transport, le réseau d'isothermes de masse molaire jusqu'à 1100°C.

Quatre isothermes de masse molaire moyenne ont été ainsi déterminées, la composition de la phase liquide variant entre NaF pur et le mélange équimolaire AlF_3, NaF . Les isothermes à 850 et 950°C n'ont été étudiées que dans la portion riche en AlF_3 où les mélanges sont liquides. A 1020°C, les mélanges le sont depuis NaF jusqu'à AlF_3, NaF , mais les mesures ne sont pas possibles dans la portion riche en NaF à cause des trop faibles valeurs de pression

de vapeur. Par contre, l'isotherme à 1100°C a pu être déterminée complètement. A cette température la valeur obtenue pour NaF pur est $M = 42 \text{ g}$ et la vapeur de ce composant pur n'est donc constituée que de molécules monomères.

L'existence du composé AlF_4Na ($M=126$), reconnue par HOWARD (8), GINGSBERG et RESH (9) et GINGSBERG et BOHM (10) est confirmée par l'analyse chimique, qui indique que pour la composition AlF_3, NaF le liquide et la vapeur ont la même composition. Mais le domaine de stabilité de ce composé est restreint. La masse molaire de la vapeur diminue lorsque la température augmente. Elle passe de $M=150$ à 850°C environ à $M=100$ vers 1100°C . C'est à 920°C qu'elle est égale à 126. Ce phénomène est explicable par une association des vapeurs en molécules plus lourdes à température relativement basse, et par une dissociation progressive lorsque la température s'élève.

On remarque d'ailleurs que les vapeurs ont pratiquement la composition AlF_3, NaF dès la composition liquide $\text{AlF}_3, 3\text{NaF}$, de même que la masse molaire moyenne des vapeurs est pratiquement constante à une température donnée.

Le diagramme liquide-vapeur du système NaF-AlF_3 doit, en complément du diagramme solide-liquide, constituer un élément fondamental pour la détermination des activités des composants des mélanges. Mais, le problème est complexe car des associations de molécules interviennent dans la vapeur. C'est ainsi que l'isotherme de masse molaire à 1020°C passe par un maximum très prononcé ($M \approx 180$) pour une composition de liquide sensiblement plus riche en NaF que AlF_3 pur (80 % en poids d' AlF_3 - 20 % en poids de NaF) et à ce maximum correspond un maximum de la courbe d'enthalpie de vaporisation. Par contre, à 1100°C ce dernier maximum est très atténué.

II - SOLUBILITE DE L'ALUMINIUM DANS LES MELANGES A BASE DE CRYOLITHE - LIBERATION DE SODIUM - FORMATION DE SOUS FLUORURE.

A - SOLUBILITE DE L'ALUMINIUM

Probablement à cause des difficultés expérimentales et du manque de précision, les mesures de solubilité de l'aluminium dans les sels fondus ont été peu nombreuses. On peut noter par exemple le tableau de ZHURIN (11) et (12), pour différentes compositions de bains :

Mélanges fondus	t(°C)	Solubilité de l'aluminium (% en poids)
AlF_6Na_3	1 060	0,100
$\text{AlF}_6\text{Na}_3 + 5\text{Al}_2\text{O}_3$	1 060	0,150
$5\text{NaF}, 3\text{AlF}_3$	1 060	0,210
$0,9\text{AlF}_6\text{Na}_3, 0,1\text{AlF}_3$	1 050	0,160
Eutectique $\text{NaF} + \text{AlF}_6\text{Na}_3$	1 060	0,062
NaF	1 020	0,085

On peut signaler aussi le travail de FERBER (13) qui mesure la solubilité de l'aluminium dans l'électrolyte des cuves. Il opère en creuset de nitrure de bore sous atmosphère d'argon, le bain étant agité. La solubilité serait de 50 mg par cm^3 de bain à 1 050°C. Elle augmente avec la température et diminue par addition d' AlF_3 .

En fait, il semble que le phénomène soit complexe, la dissolution du métal dans le bain s'accompagnant en général d'une

interaction chimique métal-sel conduisant soit à la libération de sodium, soit à la formation de monofluorure. Il y a perte d'aluminium.

SVOBODA (14) donne des courbes de perte de poids d'aluminium pour différents rapports molaires $\text{NaF}-\text{AlF}_3$, le mélange étant additionné ou non d'alumine. On note par exemple, en l'absence d'alumine, un minimum de solubilité de 0,6 g pour 100 g de mélange, pour un rapport molaire de 2,6.

ABRAMOV (15) constate que dans un mélange comportant en poids 85 % de cryolithe et 15 % d'alumine, la perte de métal augmente avec la température. A température donnée, la perte par diffusion, et finalement par oxydation à la surface du bain, celui-ci étant exposé à l'air, est donnée par la relation :

$$q = D \frac{S \Delta c}{\Delta x} \Delta t$$

q étant la perte en gramme par oxydation, D le coefficient de diffusion en cm^2/s , S la surface du sel en cm^2 , Δc la différence de concentration de l'aluminium dans l'interface métal-sel et l'interface sel-air, Δt la durée de l'opération en secondes, Δx l'épaisseur en cm du sel fondu. Ainsi le métal se dissout à l'interface métal-sel pour donner une solution saturée. Il diffuse ensuite vers les régions de moins forte concentration, jusqu'à la surface du bain où il se trouve en contact avec l'atmosphère régnant au-dessus. Les données nous montrent en particulier que nos mesures ne peuvent pas être faites sous atmosphère d'azote, car il y aurait formation de nitrure d'aluminium. Elles ne peuvent pas être faites non plus sous atmosphère de gaz carbonique, comme le montre REVAZYAN (16): c'est l'argon qui doit être utilisé.

D'après GRJOTHEIM (17)(18) et GEER (19) la principale cause des pertes d'aluminium serait la formation du monofluorure.

HAUPIN (20) reconnaît le monofluorure et le sodium comme produits de la réaction de l'aluminium sur les anodes de cuves d'électrolyse. Lorsque le rapport NaF/AlF_3 augmente, la formation de sodium s'accroît, et la pression partielle du monofluorure diminue.

SVOBODA et MASHOVEC (21)(22)(23) montrent que les pertes d'aluminium augmentent avec la température. En trois heures la perte est de 2,02 g à 880°C, et de 3,06 g à 1150°C. Pour les électrolytes acides, c'est-à-dire ceux dont le rapport molaire NaF/AlF_3 est inférieur à 3, la réaction la plus probable est :



Pour les électrolytes alcalins (rapport molaire NaF/AlF_3 supérieur à 3) la réaction la plus probable est :

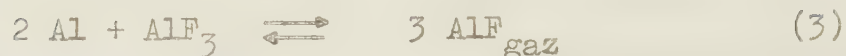


Mais la formation de monofluorure aurait lieu dans une première étape, la réaction s'écrivant :



C'est pour la composition AlF_3 , 3 NaF que la perte d'aluminium est minimale. En présence de graphite, le fluorure de sodium est réduit aussi bien dans les électrolytes acides que dans les électrolytes basiques.

LASHKIN (24) BELJAEV et FIRSANOVA (25) confirment l'interprétation de SVOBODA et MASHOVEC en ce qui concerne les pertes d'aluminium. RADIN (26), à ce propos, calcule les variations d'énergie libre en calories pour la formation d'un atome gramme de monohalogénure, et les pressions partielles de ce monohalogénure gazeux. Les réactions les plus probables, et qu'il considère, sont :



Le dégagement de sodium et la formation d'AlF sont la cause de l'accroissement de la volatilité du bain d'électrolyse. BELJAEV et FIRSANOVA (27) ont déterminé à 1 000°C les pertes de poids pendant une heure des bains fondus cryolithe-alumine, le rapport NaF/AlF₃ étant égal à 2,6, et la teneur en alumine de 5 %. En présence et en l'absence d'aluminium, elles sont respectivement de 3 % et de 2,8 %.

B - FORMATION d'AlF - DONNEES THERMODYNAMIQUES

La formation des sous-halogénures d'aluminium (monofluorure, monochlorure, etc...), par action du métal sur le trihalogénure à température élevée, est à l'heure actuelle bien établie.

ROCHESTER (28) a pu obtenir le spectre d'AlF en dissociant thermiquement le trifluorure entre 1500 et 1700°C. Mais le sous-fluorure peut se former à température beaucoup plus basse, et en quantités beaucoup plus importantes, par action directe de l'aluminium métallique sur le trifluorure d'aluminium, ou même d'autres fluorures, simples comme ceux de magnésium et de sodium, doubles comme la cryolithe.

D'après MORAVIEC (29) la pression de vapeur du monofluorure, en fonction de la température, répond à l'équation :

$$\log P_{\text{AlF}} = 10,827 - \frac{11800}{T}$$

T étant exprimé en mm Hg. Il apparaît ainsi que dans l'intervalle 1000-1150°C, la pression de vapeur du monofluorure est environ quatre

fois plus grande que celle du trifluorure, pour lequel l'équation donnée (29) est :

$$\log P_{\text{AlF}_3} = 11,064 - \frac{12970}{T}$$

Notons que cette dernière équation est en accord avec les valeurs mesurées par VETJUKOV, BLYNSTHEIN et PODYMOV (6).

BAJMAKOV (30) utilise une méthode dynamique. Il compare, sous atmosphère d'hydrogène, les pertes de poids des charges constituées par un mélange d'aluminium et de fluorure, et par le fluorure seul. On remarque que si, entre 900 et 1080°C, les valeurs de pression de vapeur données par BAJMAKOV sont plus faibles que celles données par MORAVIEC, elles leur sont sensiblement égales à température plus élevée. La relation donnée par SEMENKOVICH (31) est la suivante :

$$\log P_{\text{AlF}} = - \frac{11\,160}{T} + 7,465$$

Elle est valable entre 850 et 1200°C.

Une des caractéristiques importantes du monofluorure est de n'être stable qu'à température élevée. Au refroidissement, il reforme du trifluorure, en libérant du métal, selon l'équation :



La diffraction des rayons X (29) ne permet pas de détecter le monofluorure dans les produits de condensation.

Enfin, on peut noter que des données thermodynamiques relatives à ce produit ont pu être estimées, notamment à partir de l'équation de pression de vapeur. Ainsi l'enthalpie libre standard à 1300°K de la réaction :



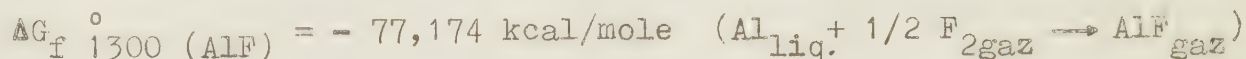
serait :

$$\Delta G_{1300}^{\circ} = 19,1 \text{ kcal/mole}$$

Connaissant par ailleurs l'enthalpie libre de formation du trifluorure, soit :



le calcul donne pour AlF :



C - CONCLUSION :

En conclusion, et comme BELJAJEV et FIRSANOVA (27) eux-mêmes le font remarquer, toutes les conditions requises pour la formation du monofluorure existent dans un bain de cryolithe fondue en présence d'aluminium. Notamment, la température est suffisamment élevée. Les auteurs ont même discuté l'incidence du monofluorure et des ions monovalents Al^+ correspondants sur le mécanisme et le rendement de l'électrolyse de l'alumine.

Mais , étant donné la volatilité du sodium, la possibilité de son déplacement par l'aluminium est non moins certaine, (la pression de vapeur du sodium est supérieure à 1 atmosphère à 1000°C).

DEUXIEME PARTIE

APPLICATION DE LA METHODE DE TRANSPORT .

EVOLUTION, EN FONCTION DE LA TEMPERATURE ET EN L'ABSENCE
D'ALUMINIUM, DES COURBES ISOTHERMES DE MASSE MOLAIRE
MOYENNE DES VAPEURS .

I- INTRODUCTION

Une connaissance aussi complète que possible du diagramme d'équilibre liquide-vapeur du système est nécessaire pour son étude thermodynamique (32). C'est pourquoi nous avons voulu préciser l'évolution des isothermes de masse molaire moyenne M des vapeurs depuis 1020°C jusqu'à la température limite d'utilisation de notre appareillage, soit 1120°C .

Les résultats vont confirmer et préciser les résultats déjà acquis dans le domaine de température allant de 1020°C à 1100°C (1)(2). Aux températures plus élevées, la vapeur devient une phase complexe, des associations de molécules intervenant, et la polymérisation des molécules NaF à l'état vapeur en étant en partie responsable.

II- PARTIE EXPERIMENTALE

A - PRINCIPE DE LA METHODE :

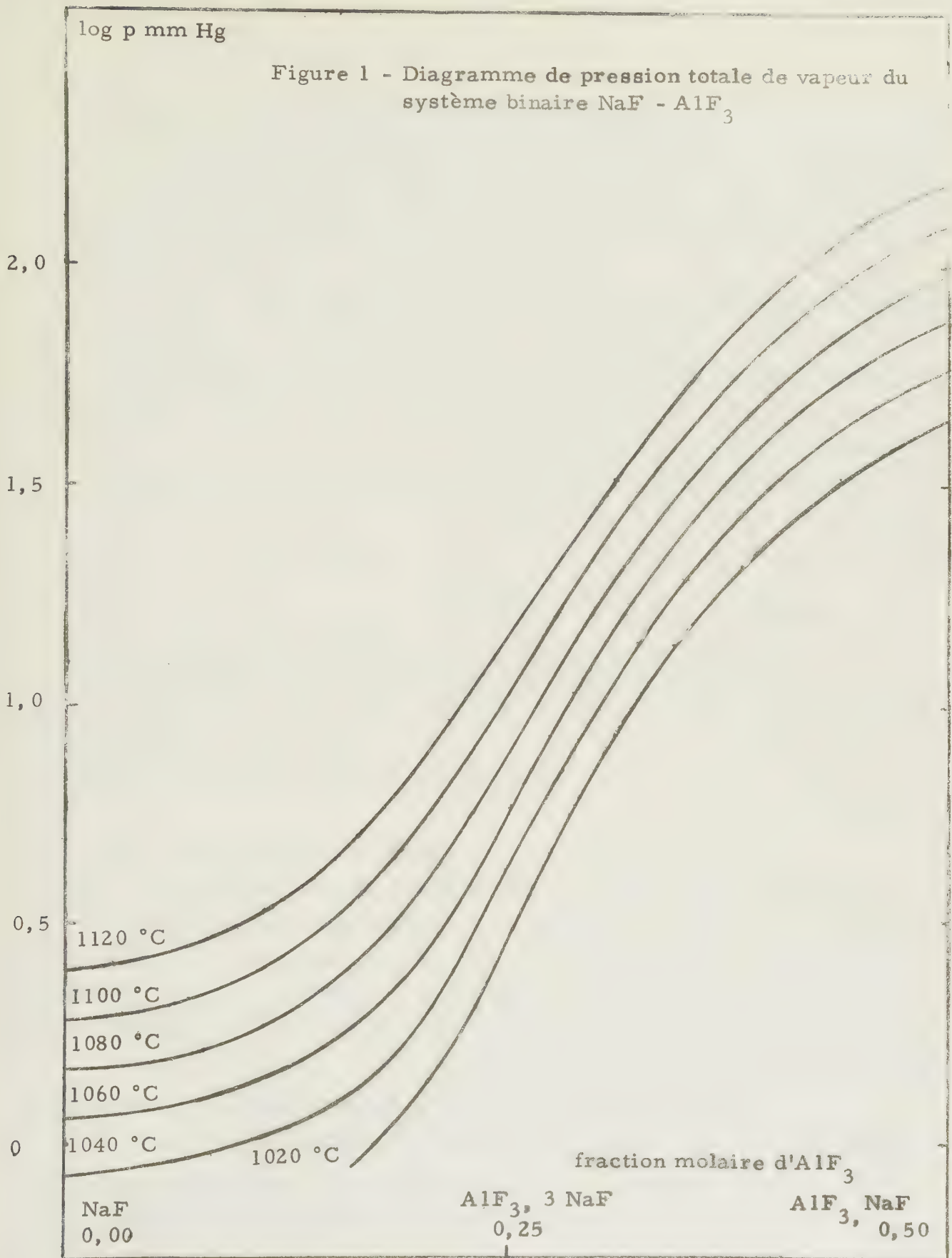
On fait circuler au-dessus du mélange liquide étudié, maintenu à température constante, un courant de gaz inerte (azote dans le cas présent) sous un débit mesuré et constant. Ce gaz est appelé gaz transporteur.

B - THEORIE DE LA METHODE :

Le diagramme de base est celui des pressions totales de vapeur obtenu par la méthode d'ébullition (1)(2) et rappelé par la figure 1, en la limitant au domaine de composition liquide et de température auquel nous nous intéressons ici. Le diagramme est continu, et il ne présente aucune singularité. A toute température, c'est au voisinage de la composition $\text{AlF}_3, 3\text{NaF}$ que l'accroissement de la pression de vapeur avec la teneur en AlF_3 est le plus accentué. Ce diagramme étant connu, la méthode de transport permet de déterminer le diagramme de masse molaire moyenne des vapeurs.

Pour une composition du mélange liquide maintenu à une température donnée, on détermine la courbe de pertes de poids Δm (en g) de la phase liquide pendant un temps donné Δt (en heures) en fonction du débit d du gaz transporteur, exprimé en l/h. La pression totale régnant à l'intérieur de l'appareil est la pression atmosphérique. Il a été montré (1)(2) que ces courbes sont conformes à la théorie de LEPORE et VAN WASER (33).

La grandeur utile pour le calcul des masses molaires moyennes (M) des vapeurs est la pente Γ de la portion linéaire de la courbe :



$$\frac{\Delta m}{\Delta t} = f(d)$$

L'expression de Γ est : $\Gamma = \frac{1}{d} \frac{\Delta m}{\Delta t}$

et l'équation donnant M est :

$$M = \Gamma V_0 \frac{P-p}{p} \quad (1)$$

p est la pression totale de vapeur donnée par la figure 1 .

P est la pression atmosphérique établie dans l'appareil et dont la valeur moyenne est 750 mm Hg.

V_0 est le volume molaire du gaz transporteur dans les conditions de température et de pression normales.

C - APPAREILLAGE - MODE OPERATOIRE :

Le tube laboratoire étanche est constitué d'un tube d'acier réfractaire inoxydable disposé dans l'axe d'un four à résistance de kantal de 0,150 ohm . Le tube réfractaire est gainé intérieurement par une chemise de graphite évitant la corrosion par les vapeurs des bains.

Dans le cylindre de graphite vient s'ajuster la chambre de saturation délimitée par deux pistons de graphite percés chacun d'un trou de 2 mm de diamètre. Ces pistons sont solidaires l'un de l'autre par l'intermédiaire d'une barre de raccord sur laquelle repose la nacelle contenant le mélange à étudier, et dans laquelle est aménagé le logement du protégé couple (la soudure chaude est disposée au niveau du centre de la nacelle).

A la sortie de la chambre de saturation les vapeurs se condensent dans une série de chicanes de graphite.

Le débit d de gaz transporteur (azote desséché sur P_2O_5) est contrôlé et mesuré à l'aide d'un rotamètre étalonné par

comparaison avec un débitmètre à bulles. Les variations de température ambiante ne dépassant pas quelques degrés, la correction de température est négligeable. Par contre, par suite des variations de la pression atmosphérique autour de la valeur moyenne de 750 mm Hg, une correction doit être effectuée.

La température est contrôlée par un couple de chromel-alumel gainé d'acier inoxydable. La régulation se fait par tout ou rien à l'aide d'un second couple placé à l'extérieur du tube isométrique.

Les pertes de poids Δm du mélange liquide sont déterminées par pesée, avant et après expérience, de la nacelle et de son contenu (environ 30 à 40 g de mélange).

Les produits utilisés pour la préparation des mélanges sont :

- une cryolithe naturelle de point de fusion 1006°C,
- du fluorure de sodium RP, de point de fusion 996°C,
- du fluorure d'aluminium sublimé sous vide (34) titrant 99 %.

III- RESULTATS

Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans les tableaux (1a - 1b - 1c - 1d). Les valeurs de Γ et $\log \Gamma$ aux températures 1040 - 1060 - 1080 et 1120°C sont données en fonction de la composition du liquide exprimée par la fraction molaire d' AlF_3 , le second composant étant NaF. Pour recalculer cette composition en % en poids d' AlF_6Na_3 et % en poids de NaF ou d' AlF_3 , on peut se servir des relations suivantes :

- a - Excès d' AlF_3 par rapport à la composition $\text{AlF}_3, 3\text{NaF}$

$$\begin{aligned} \% \text{ en poids d'AlF}_6\text{Na}_3 &= \frac{500(1 - x_{\text{AlF}_3})}{3(1 + x_{\text{AlF}_3})} \\ \% \text{ en poids d'AlF}_3 &= \frac{800 \cdot x_{\text{AlF}_3} - 200}{3(1 + x_{\text{AlF}_3})} \end{aligned}$$

- b - Excès de NaF pur par rapport à la composition $\text{AlF}_3, 3\text{NaF}$

$$\begin{aligned} \% \text{ en poids d'AlF}_6\text{Na}_3 &= \frac{500 \cdot x_{\text{AlF}_3}}{1 + x_{\text{AlF}_3}} \\ \% \text{ en poids de NaF} &= \frac{100 - 400 \cdot x_{\text{AlF}_3}}{1 + x_{\text{AlF}_3}} \end{aligned}$$

Pour déterminer Γ , il suffit de mesurer les pertes de poids de la phase liquide.

- 1 - l'une à débit de gaz transporteur nul (perte par diffusion)
- 2 - l'autre pour un débit de gaz inférieur à celui qui

TABLEAU 1a

Isotherme 1040°C

Pression 750 mm Hg

Composition poids % AlF_3 AlF_6Na_3		Fraction molaire $\text{AlF}_3/\text{AlF}_3 + \text{NaF}$	Temps	Débit l/L	Perte de poids en g par diffusion par transport		Γ g/l	log Γ
44,5	55,5	0,500	1h 1/2	1,232	0,772	1,485	0,387	1,586
36	64	0,445	2h	1,225	0,662	1,33	0,273	1,436
20	80	0,351	2h 1/2	1,21	0,438	0,785	0,114	1,057
10	90	0,299	2h 1/2	0,413 1,22	0,290 0,290	0,362 0,499	0,0676	2,83
	100	0,250	3h	0,448	0,2363	0,292	0,0366	2,564
				1,215	0,2363	0,395		
				2,21	0,2363	0,484		
				2,97	0,2363	0,564		
				4,48	0,2363	0,679		
				6,325	0,2363	0,7585		
				7,36	0,2363	0,851		
NaF	AlF_6Na_3							
5	95	0,2342	3h	1,225 2,19	0,233 0,233	0,3535 0,4365	0,03155	2,498
10	90	0,219	3h	1,225 2,16	0,1876 0,1876	0,2780 0,3175	0,0226	2,354
20	80	0,1905	3h	1,25 2,19	0,1265 0,1265	0,188 0,2345	0,0164	2,215
30	70	0,163	3h 1/2	1,21 2,21	0,1355 0,1355	0,1737 0,205	0,009	3,954
50	50	0,111	3h 1/2	1,24	0,128	0,1508	0,00525	3,72

TABLEAU 1b

Isotherme 1060°C - Pression 750 mm Hg

Composition poids %		Fraction molaire	Temps	Débit l/h	Perte de poids en g		Γ g/l	$\log \Gamma$
AlF_3	AlF_6Na_3	$\text{AlF}_3/\text{AlF}_3 + \text{NaF}$			par diffusion	par transport		
30	70	0,408	50 mn	1,20	0,4418	0,6900	0,249	$\bar{1},395$
20	80	0,351	2h30	1,21	0,592	1,02	0,1415	$\bar{1},15$
10	90	0,299	3h	1,205	0,461	0,755	0,0812	$\bar{2},91$
0	100	0,250	3h	0,453	0,264	0,3245	0,0447	$\bar{2},65$
				0,791	0,264	0,365		
				1,20	0,264	0,433		
				2,155	0,264	0,546		
				2,92	0,264	0,6125		
				4,4	0,264	0,750		
NaF	AlF_3Na_3							
10	90	0,219	3h	1,20	0,208	0,303	0,0268	$\bar{2},428$
				2,13	0,208	0,382		
20	80	0,163	3h	1,24	0,1212	0,168	0,01198	$\bar{2},073$
				2,182	0,1295	0,1938		
50	50	0,111	3h	2,155	0,0931	0,1385	0,00702	$\bar{3},847$
75	25	0,053	3h	2,165	0,07565	1,062	0,0047	$\bar{3},672$

TABLEAU 16

Isotherme 1080°C

Pressión 750 mm Hg

Composition poids % AlF_3 AlF_6Na_3		Fraction molaire $\text{AlF}_3/\text{AlF}_3$ + NaF	Temps	Débit l/h	Perte de poids en g par diffusion par transport		Γ g/l	log Γ
44,5	55,5	0,500	2h	1,87	1,285	3,66	0,635	$\bar{1},825$
30	70	0,408	2h	2,03	0,657	1,142	0,3018	$\bar{1},479$
20	80	0,351	2h	1,82	0,492	1,195	0,193	$\bar{1},2855$
10	90	0,299	2h 1/2	1,815	0,358	0,8239	0,1028	$\bar{1},012$
0	100	0,250	2h 1/2	0,49	0,3119	0,366	0,0500	$\bar{2},7$
				0,50	0,3119	0,372		
				0,90	0,3119	0,4425		
				1,38	0,3119	0,487		
				1,50	0,3119	0,49		
				1,80	0,3119	0,541		
				3,91	0,3119	0,744		
NaF AlF_6Na_3								
5	95	0,2342	2h 1/2	0,547	0,2435	0,3025	0,0419	$\bar{2},624$
				1,4	0,2435	0,386		
10	90	0,219	2h 1/2	0,546	0,265	0,302	0,0316	$\bar{2},5$
				0,906	0,265	0,3525		
				1,79	0,265	0,397		
20	80	0,1905	2h 1/2	1,3	0,1734	0,2445	0,02185	$\bar{2},34$
30	70	0,163	2h 1/2	1,35	0,1404	0,19	0,0147	$\bar{2},167$
50	50	0,111	3h	1,47	0,1495	0,1851	0,00807	$\bar{3},907$
				2	0,1495	0,198		

TABLEAU 1d
Isotherme 1120°C Pression 750 mm Hg

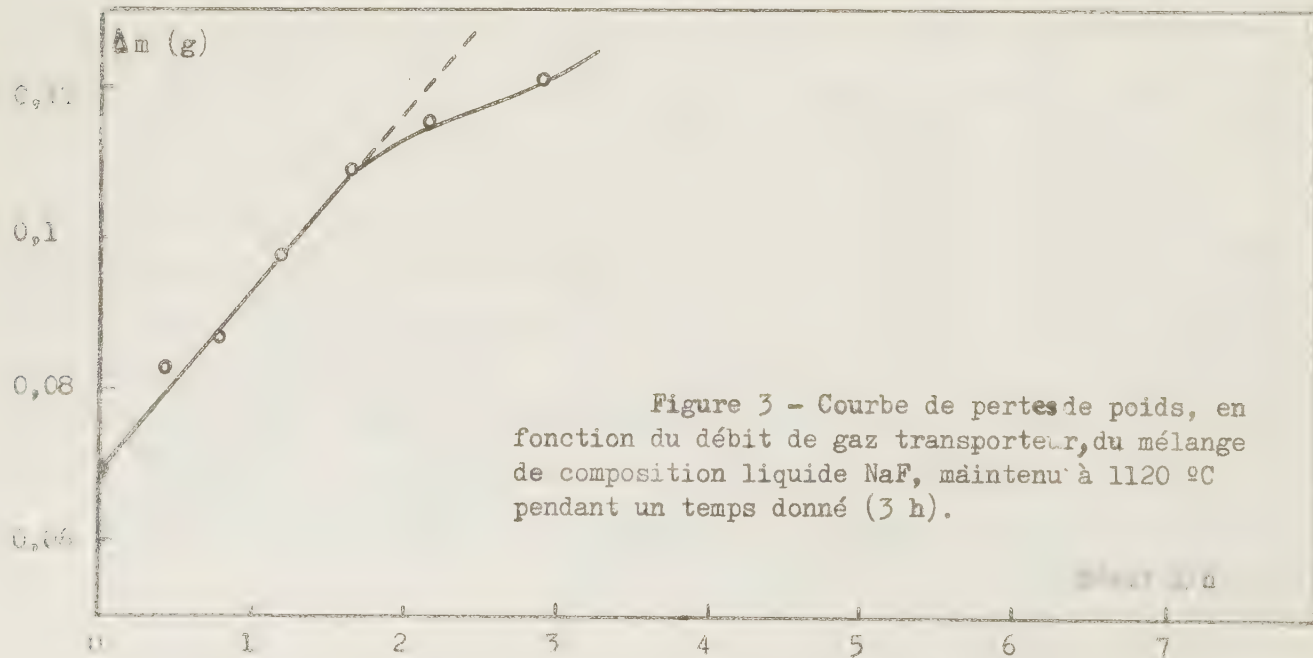
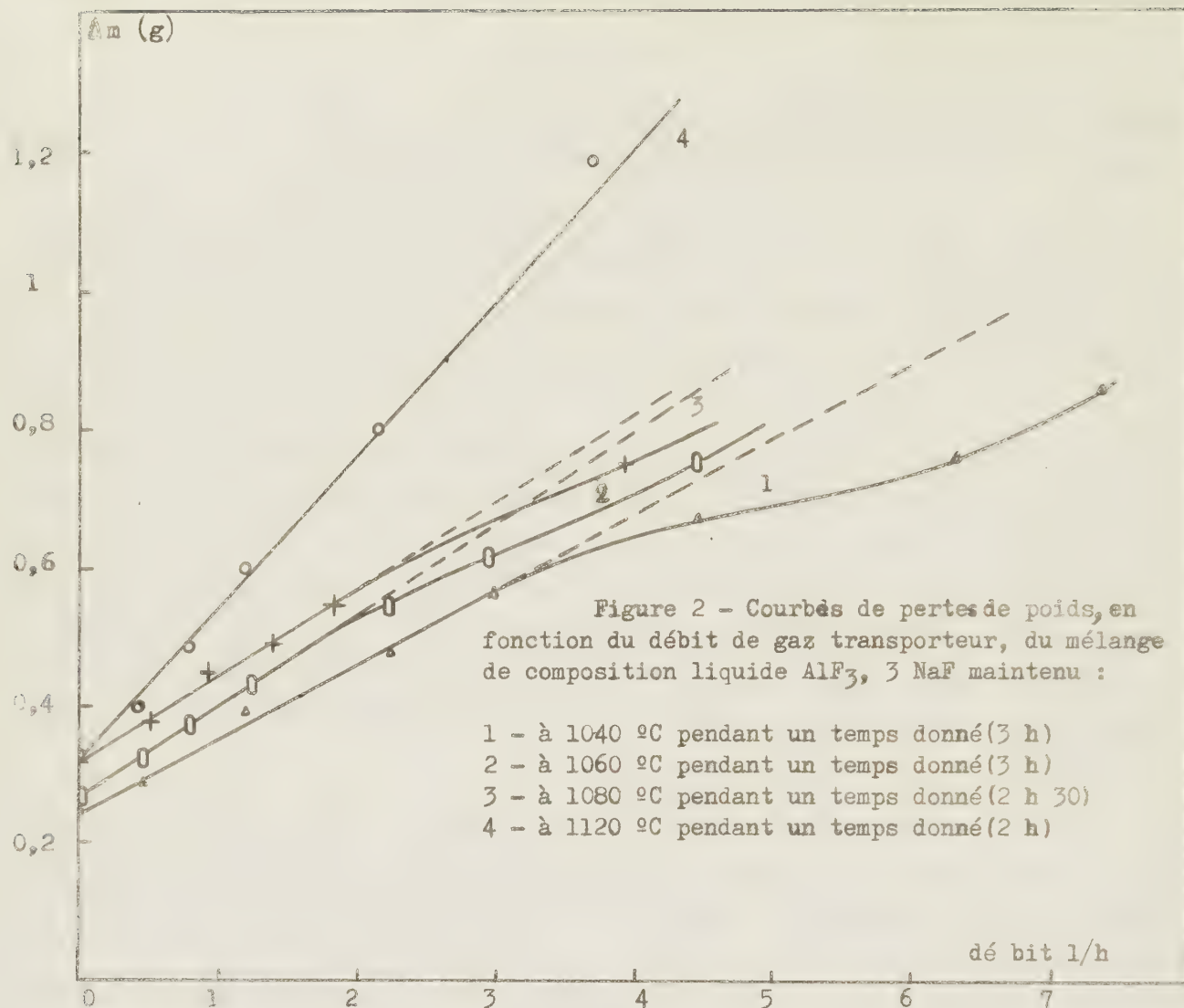
Composition poids % AlF ₃ AlF ₆ Na ₃		Fraction molaire AlF ₃ /AlF ₃ - NaF	Temps	Débit l/h	Perte de poids par colonne par rapport		T ₂ °C	log P
44,5	55,5	0,500	25 mn	0,862 1,78	1,0475 1,0475	1,48 1,8425	1,111	0,957
55	45	0,445	25 mn	1,32	0,805	1,2	0,170	1,890
60	40	0,408	30 mn	1,216	0,516	0,819	0,499	1,898
20	80	0,351	1 h	1,8	0,4685	1,033	0,3135	1,190
10	90	0,299	2 h	1,21	0,5075	0,9375	0,178	1,25
0	100	0,250	2 h	0,447 0,782 1,21 2,18 3,76 5,3	0,328 0,328 0,328 0,328 0,328 0,328	0,102 0,477 0,5575 0,797 1,178 1,411	0,109	1,038
AlF ₃ AlF ₆ Na ₃								
10	90	0,219	2h1/2	1 2	0,299 0,299	0,476 0,611	0,0665	2,824
16,7	83,3	0,200	2h1/2	0,884 1,375 1,785	0,239 0,239 0,239	0,3145 0,411 0,435	0,0518	2,714
30	70	0,163	3h	0,4535 1,228	0,211 0,211	0,2585 0,3265	0,0332	2,5215
50	50	0,111	3h	0,4525 0,796 1,2	0,1827 0,1827 0,1827	0,2083 0,228 0,2492	0,01874	2,273
75	25	0,053	3h	0,450 1,21	0,0944 0,0944	0,109 0,1274	0,00995	3,998
100	0	0	3h	0,4515 0,799 1,212 1,695 2,1805 2,93	0,0699 0,0699 0,0699 0,0699 0,0699 0,0699	0,0832 0,0867 0,0976 0,109 0,113 0,121	0,00764	3,883

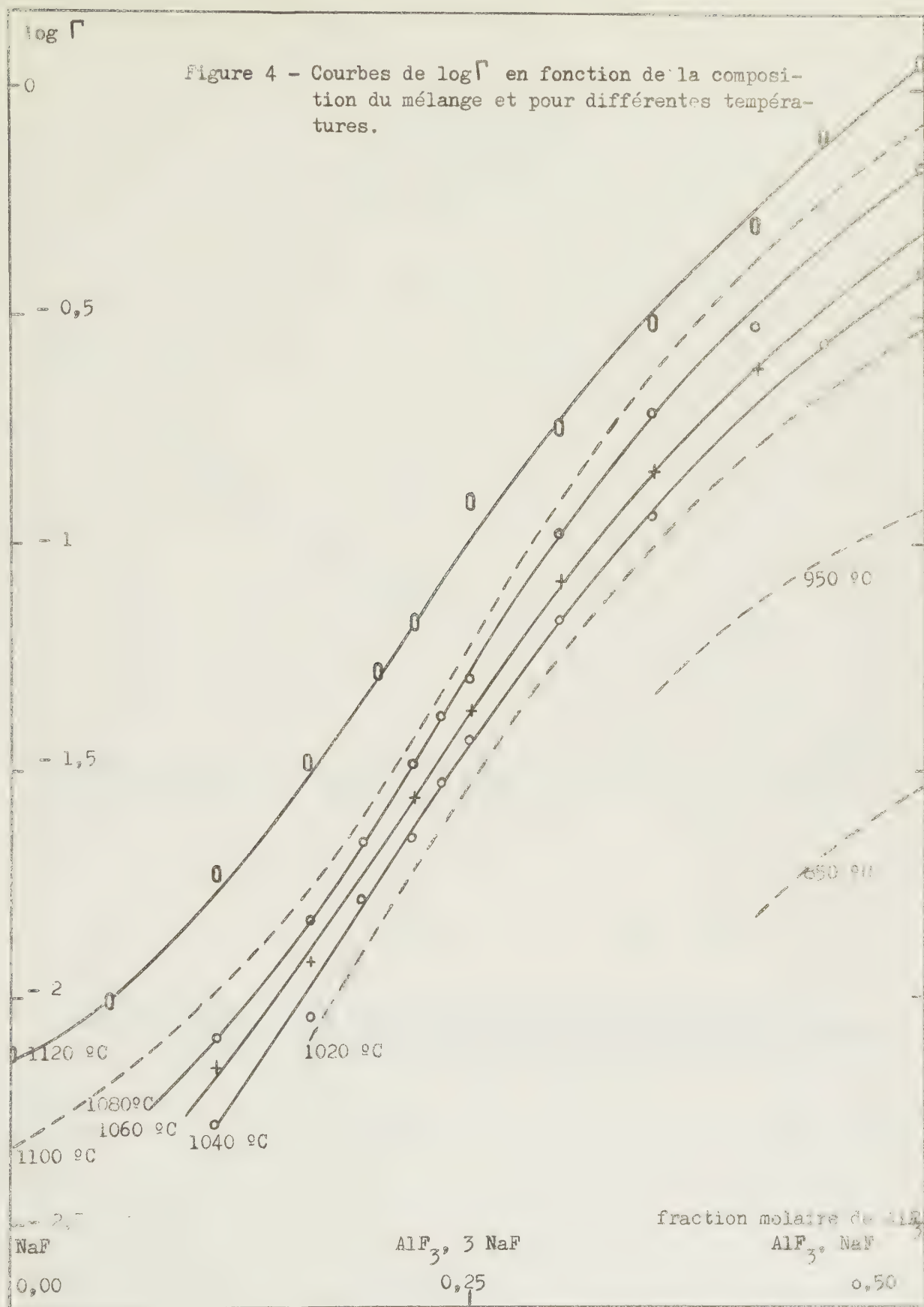
marque l'extrémité de la portion droite de la courbe de pertes de poids en fonction du débit de gaz transporteur.

Les courbes complètes de pertes de poids en fonction du débit de gaz transporteur obtenues pour les différentes températures et pour la composition liquide $\text{AlF}_3, 3 \text{NaF}$ sont tracées figure 2. La figure 3 donne celle obtenue pour NaF pur à 1120°C .

Les courbes de $\log \Gamma$ obtenues en fonction de la composition du mélange et pour les différentes températures étudiées sont portées sur la figure 4. L'interpolation des quatre isothermes est tracée en trait plein, et les isothermes à $850, 950, 1020$ et 1100°C déterminées antérieurement (1)(2) sont rappelées en trait interrompu. Les isothermes $1040, 1060$ et 1080°C n'ont pas pu être déterminées jusqu'à NaF pur à cause de la trop faible pression de vapeur des mélanges très riches en NaF, mais l'isotherme à 1120°C a pu l'être.

On constate que les isothermes à $1040, 1060$ et 1080°C sont pratiquement confondues avec celles que l'on déduirait d'une interpolation linéaire entre les deux isothermes 1020 et 1100°C . Par contre, l'isotherme à 1120°C apparaît comme notablement écartée, l'écart augmentant au fur et à mesure que la composition du liquide se rapproche de NaF. Pour nous assurer que cette courbe n'est pas aberrante, nous avons choisi la coupe de la figure 4 correspondant à la composition $\text{AlF}_3, 3\text{NaF}$. Des mesures complémentaires (tableau 2) entre 1100 et 1120°C sont effectuées. La courbe de $\log \Gamma$ en fonction de la température est finalement tracée figure 5 à partir des valeurs récapitulées dans le tableau 3. Cette courbe précise que la discontinuité indiquée par la figure 4 se situe au voisinage de 1100°C . Par l'équation (1) et à partir des valeurs de Γ , nous pouvons calculer les masses molaires moyennes des vapeurs pour la composition $\text{AlF}_3, 3\text{NaF}$. Ces valeurs, données elles aussi dans le tableau 3 précédent, permettent de tracer la courbe de la figure 6 qui passe par un minimum ($M=90$) à 1100°C .





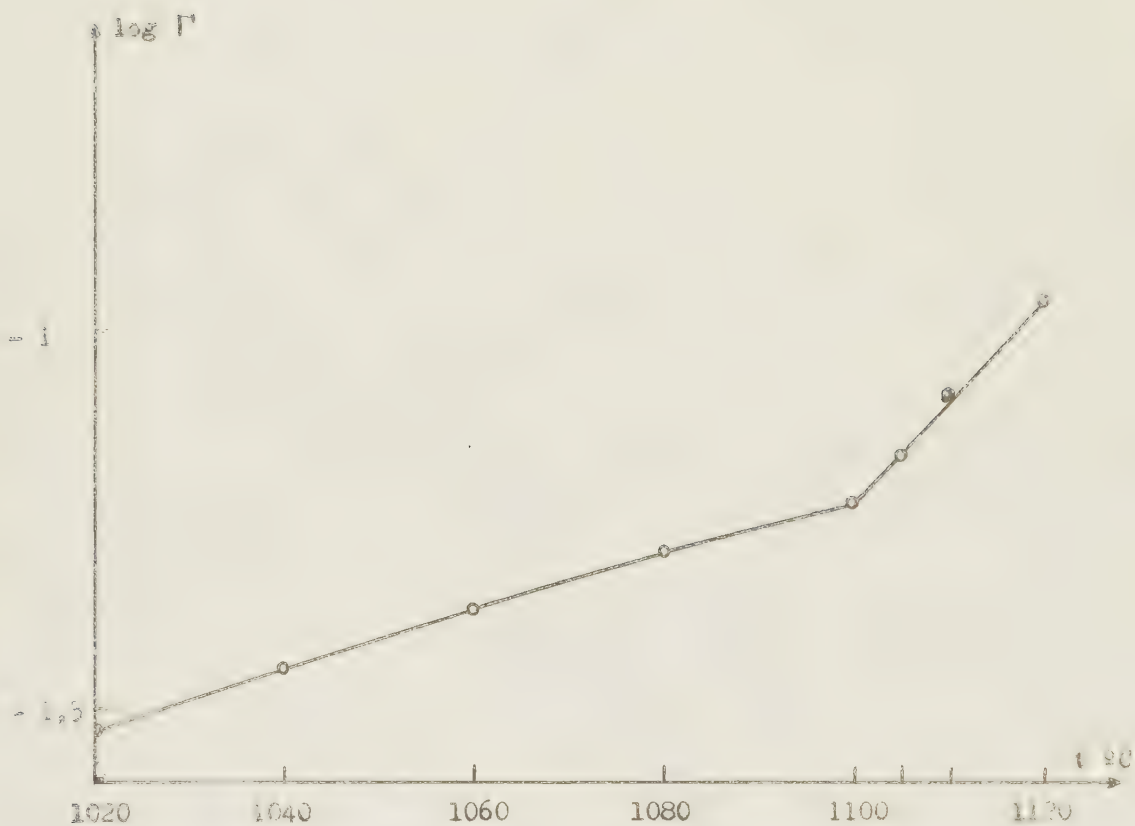


Figure 5 - Courbe de $\log \Gamma$ en fonction de la température pour la composition $\text{AlF}_3, 3 \text{ NaF}$



Figure 6 - Courbe de variation, en fonction de la température, de la masse molaire moyenne des vapeurs de la composition $\text{AlF}_3, 3 \text{ NaF}$.

TABLEAU 2

Etude de la composition AlF_3 , 3 NaF sous 750 mm Hg

Durée du transport 2 heures

t°C	Débit en l/h	Perte de poids en g		Γ g/l	log Γ
		par diffusion	par transport		
1100	0,4575	0,295	0,3445	0,0589	$\bar{2},771$
	1,22	0,295	0,452		
	2,175	0,295	0,54		
1105	0,52	0,2522	0,307	0,0676	$\bar{2},83$
	0,855	0,2522	0,368		
	1,365	0,2522	0,425		
	1,785	0,2522	0,485		
	2,47	0,2522	0,566		
	2,93	0,2522	0,603		
1110	0,95	0,2655	0,393	0,0811	$\bar{2},909$
	1,26	0,2655	0,458		
	1,805	0,2655	0,541		
	2,97	0,2655	0,737		
	3	0,2655	0,751		
	4	0,2655	0,906		
1120	valeurs données au Tableau 1d			0,109	$\bar{1},0375$

TABLEAU 3

t °C	log Γ	Γ g/l	log p	p mm Hg	750-p	M en g
1020	2,47 #	0,0295	0,48	3,02	747	163,5
1040	2,56 #	0,0363	0,625	4,215	745,8	144
1060	2,63 #	0,0426	0,765	5,82	744,2	122
1080	2,71 #	0,0513	0,9	7,94	742	107
1100	2,78 #	0,0602	1,035	10,84	739,2	92
1100	2,771	0,0590	1,035	10,84	739,2	90
1105	2,83	0,0676	1,06	11,48	738,5	97,5
1110	2,909	0,0811	1,1	12,59	737,4	106,5
1120	1,0375	0,109	1,165	14,60	735,4	123

Valeurs interpolées à partir de la figure 4

Nous avons vu qu'au-delà de 1100°C , la pression de vapeur de NaF devient suffisante pour que les déterminations de Γ et de $\log \Gamma$ soient possibles. Les éléments du calcul des masses molaires moyennes sont rassemblés dans le tableau 4 et donnent la courbe de la figure 7. Le fait essentiel est que la masse molaire de la vapeur croît à partir de 1100°C au-delà de la valeur $M=42$.

Pour la composition AlF_3, NaF par contre, on ne constate pas d'accroissement de la masse molaire au-dessus de 1100°C . La valeur obtenue à 1120°C ($M=96,6$ voir tableau 5) est égale à celle que donne l'extrapolation figure 8 de la courbe déjà connue (1)(2).

Finalement, le réseau d'isothermes de masse molaire est donné par la figure 9 (à partir des valeurs du tableau 6). On remarque que si entre 1020 et 1100°C le maximum de masse molaire, qui correspond sensiblement au maximum de la courbe d'enthalpie de vaporisation (1)(2) (rappelée sur la figure 9), s'atténue progressivement lorsque la température s'élève, il redevient très net au-delà de 1100°C . On remarque aussi que l'abscisse du maximum se déplace progressivement vers la composition $\text{AlF}_3, 3\text{NaF}$ lorsque la température s'élève (tableau 7).

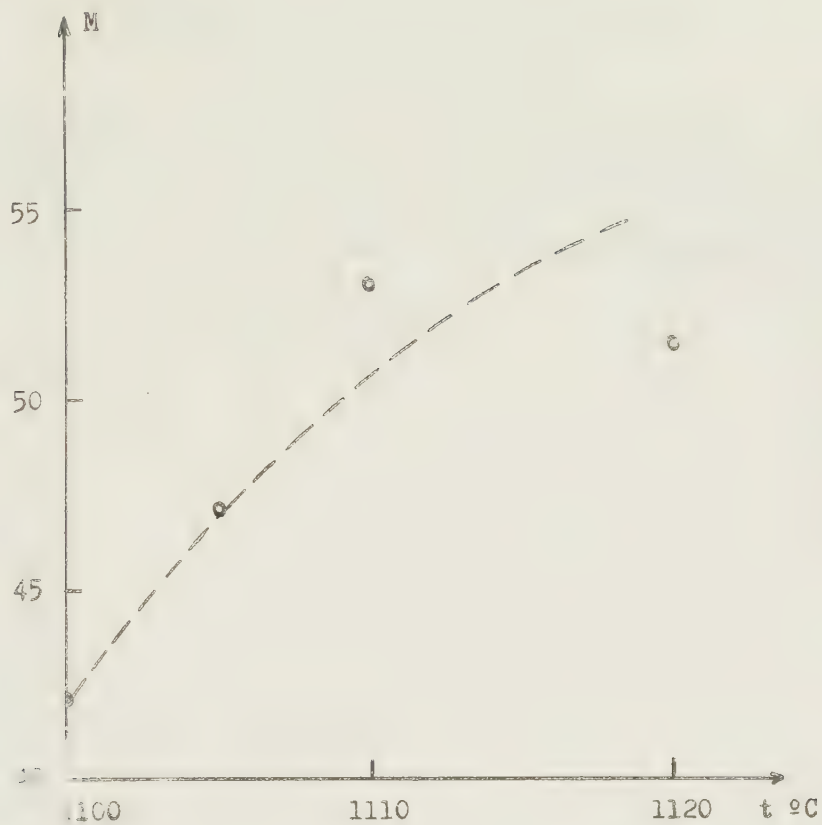


Figure 7 - Courbe de variation, en fonction de la température, au-delà de 1100°C , de la masse molaire moyenne des vapeurs de NaF .

TABLEAU 4

Etude de la composition NaF sous 750 mm Hg.

Durée de transport 3 heures

t °C	Débit l/h	Perte de poids en g		Γ g/l	log p	p mm Hg	750 · p	M en g
		par diffusion	par transport					
1105	0,467	0,0280	0,0372	0,00566	0,305	2,019	747,98	47
	1,24	0,0280	0,05					
	1,697	0,0280	0,0618					
	2,235	0,0280	0,06725					
	3	0,0280	0,07575					
1110	0,4575	0,02435	0,0351	0,00692	0,34	2,188	747,81	53
	1,22	0,02435	0,0493					
	2,2	0,02435	0,07					
	2,97	0,02435	0,0861					
1120	valeurs données au Tableau 1d			0,00764	0,395	2,483	747,52	51,5

TABLEAU 5

Masses molaires moyennes des vapeurs
du mélange liquide AlF_3 -NaF

t °C	ρ g/l	log p	p mm Hg	750-p	M en g
800					168 ‡
850					147 ‡
900					131 ‡
920					126 ‡
950					120 ‡
1020					106 ‡
1040	0,387	1,76	57,5	692,5	104,5
1060	0,473	1,875	75	675	95,5
1080	0,635	1,98	95,5	654,5	97,5
1100					96,7 ‡
1120	1,141	2,195	156,7	593,3	96,6

‡ valeurs données antérieurement (1)(2)

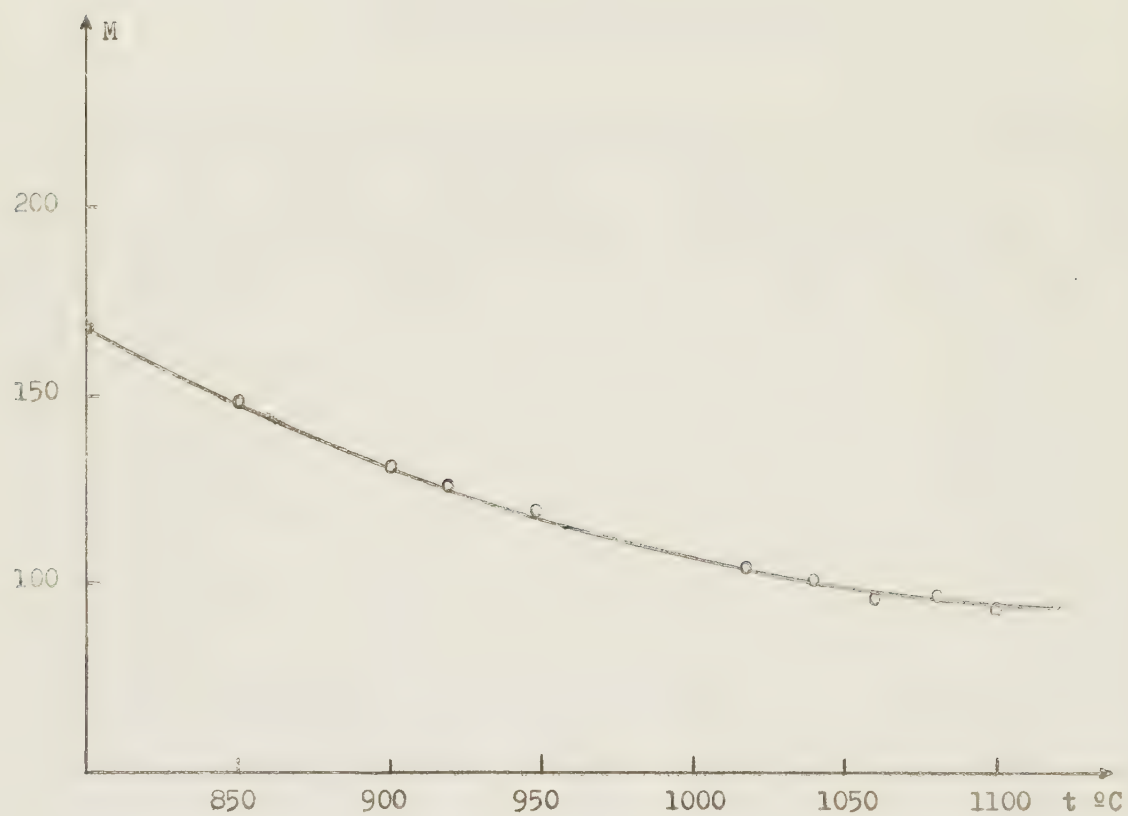


Figure 8 - Courbe de variation, en fonction de la température, de la masse molaire moyenne des vapeurs de la composition liquide AlF_3 , NaF.

Figure 9 - Réseau d'isothermes de masse molaire moyenne des vapeurs des mélanges NaF - AlF_3 , et rappel de la courbe d'enthalpie de vaporisation.

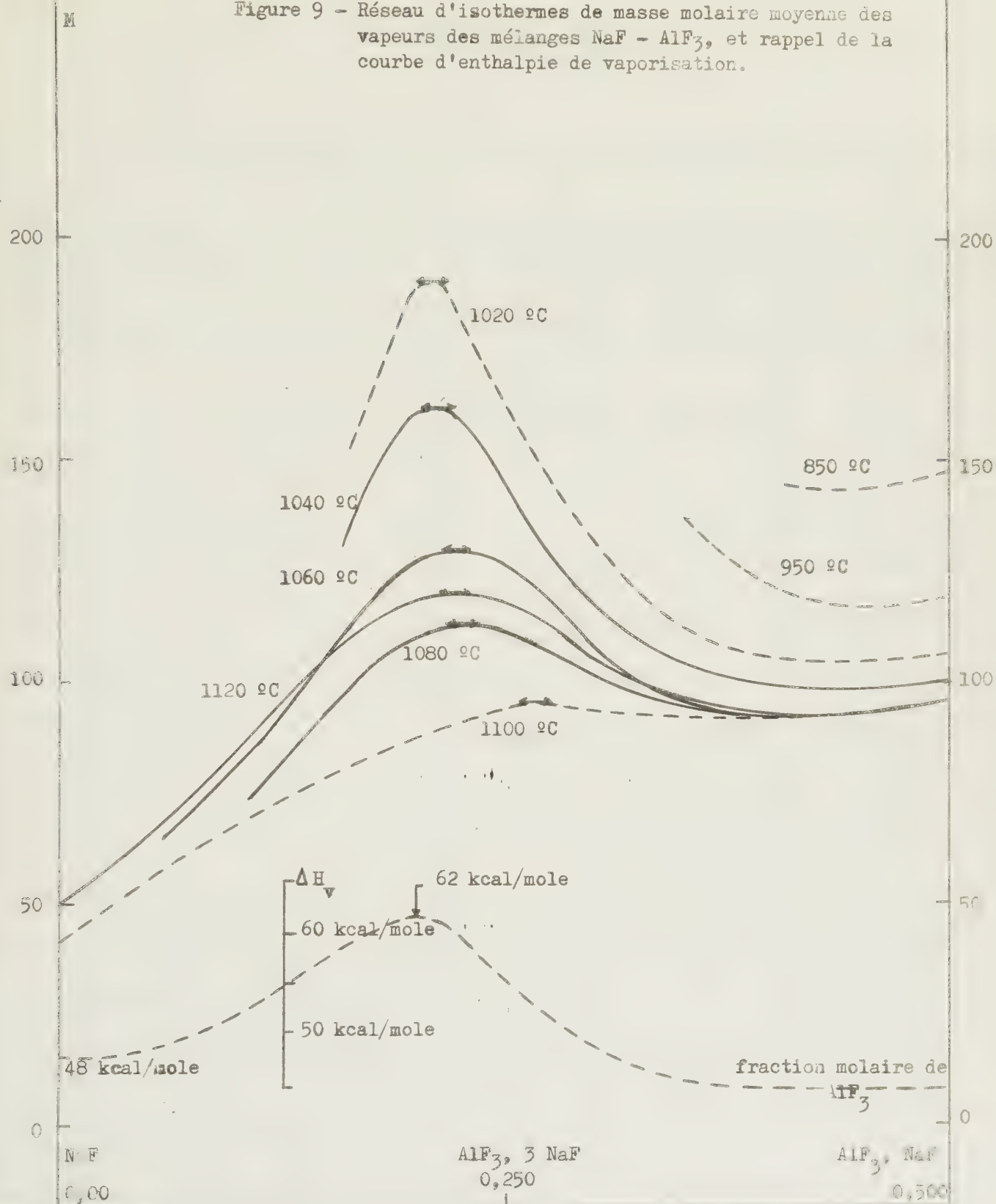


TABLEAU 6

[illegible]

TABLEAU 6 (suite)

Fraction molaire $\text{AlF}_3/\text{AlF}_3 + \text{NaF}$	Isotherme 1080°C					Isotherme 1120°C				
	Γ g/l	log p	p mm Hg	750-p	M en g	Γ g/l	log p	p mm Hg	750-p	M en g
0,500	0,635	1,98	95,5	654,5	97,5	1,141	2,195	156,7	593,3	96,6
0,471	0,537	1,93	85,1	664,9	93,9	0,901	2,14	138	612	89,6
0,445	0,442	1,855	71,6	678,4	93,6	0,776	2,06	115	635	96
0,408	0,3018	1,74	55	695	85,5	0,499	1,945	88	662	84,1
0,375	0,24	1,615	41,2	708,8	92,4	0,407	1,83	67,5	682,5	92,2
0,351	0,193	1,505	32	718	97	0,3135	1,71	51,2	698,8	95,8
0,299	0,1028	1,21	16,2	733,8	104	0,178	1,44	27,5	722,5	105
0,250 cryo	0,0500	0,9	7,94	742	104,5	0,109	1,165	14,6	735,4	123
0,2342	0,0419	0,795	6,23	743,7	112					
0,219	0,0316	0,68	4,782	745,25	110,5	0,0666	0,97	9,33	740,7	118,5
0,200	0,0248	0,575	3,76	746,25	110,2	0,0518	0,875	7,5	742,5	115
0,1905	0,02185	0,52	3,31	746,7	110,5	0,0447	0,825	6,68	743,7	111,5
0,163	0,0147	0,405	2,54	747,5	97	0,0332	0,69	4,9	745,1	113
0,111	0,00807	0,275	1,882	748,1	71,8	0,01874	0,525	3,35	746,65	93,5
0,053						0,00995	0,42	2,63	747,4	63,3
0,000						0,00764	0,395	2,48	747,5	51,5

TABLEAU 7

Coordonnées du Maximum des courbes de Masses Molaires
Moyennes des vapeurs

t °C	Masse Molaire: M en g	Fraction Molaire $\text{AlF}_3 / \text{AlF}_3 + \text{NaF}$	% poids de NaF ou de AlF_3
1020 #	189	0,21	13,4 % NaF
1040	162	0,2125	12,35 % NaF
1060	130	0,2225	9 % NaF
1080	113	0,2250	8,16 % NaF
1100 #	95	0,265	3,16 % AlF_3
1120	120	0,2225	9 % NaF

isothermes étudiées antérieurement (1) (2)

IV- CONCLUSION

La phase vapeur du système NaF-AlF_3 apparaît comme complexe, surtout au voisinage de la composition cryolithique $\text{AlF}_3, 3\text{NaF}$. Non seulement elle est composée d'un certain nombre d'espèces chimiques différentes (non complètement identifiées), mais celles-ci subissent des associations ou dissociations lorsque la température varie.

La polymérisation des molécules des vapeurs de NaF a été confirmée au-dessus de 1100°C , et on peut supposer que ce phénomène est en partie responsable de la complexité du système. Différents auteurs, d'ailleurs, ont déjà apporté des précisions en ce qui concerne cette polymérisation. Notamment KUSCH (35), analysant le spectre du faisceau moléculaire de NaF , estime que 10 % de ce faisceau est constitué de molécules dimérisées et de polymères de degré plus élevé. MILLER et KUSCH (36), puis BAUER, DINER et PORTER (37) ont calculé les énergies de dissociation, qui atteignent des valeurs de l'ordre de 50 kcal/mole, et même plus élevées. D'après EISENSTADT, BOTHBERG et KUSCH (38), le rapport des pressions partielles de Na_2F_2 et de NaF serait égal à 0,23 à 1170°K . La spectrométrie de masse a permis à BERKOWITZ et CHEN (39) de déceler le trimère et le tétramère. On note même que les enthalpies libres du dimère Na_2F_2 ont pu être déterminées en fonction de la température (40).

L'analyse chimique des condensats ne pouvant donner (1)(2) que la composition globale des vapeurs, il apparaît que la mise en oeuvre de méthodes physiques telles que celles qui viennent d'être mentionnées, serait nécessaire pour l'identification des molécules composant la vapeur du système NaF-AlF_3 , et la détermination de leurs activités en fonction de la composition de la phase liquide.



TROISIEME PARTIE

APPLICATION DE LA METHODE D'EBULLITION

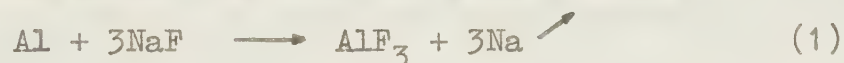
VOLATILITE DES BAINS A BASE DE CRYOLITHE FONDUE
EN PRESENCE D'ALUMINIUM METALLIQUE.



I- INTRODUCTION

En présence d'aluminium, deux réactions chimiques dont les produits sont très volatils, sont susceptibles de se produire, et c'est l'incidence de ces réactions sur la volatilité des mélanges que nous avons cherché à déterminer. Ce sont :

a- l'action du métal sur le composant NaF, libérant du sodium et ayant tendance à enrichir le bain en AlF_3 , alors qu'en l'absence de métal, la tendance est au contraire un enrichissement du liquide en NaF, les vapeurs étant plus riches en AlF_3 que le liquide (1)(2). Schématiquement la réaction peut s'écrire :



b- l'action du métal sur les deux composants, formant du sous-fluorure très volatil. Les schémas de ces deux réactions sont :



Les réactions (1) et (2) seront favorisées dans les bains alcalins. Par contre, la réaction (3) le sera dans les bains acides. En plus de la composition du mélange, la température et la pression sont des paramètres importants.

Il nous est apparu, que la même méthode d'ébullition que celle qui a permis la détermination des pressions de vapeur des mélanges en l'absence d'aluminium (1)(2), est applicable en présence de métal pour les bains acides, mais non pour les bains alcalins, la réaction de l'aluminium étant alors trop violente.

II- APPAREILLAGE - MODE OPERATOIRE

Le principe de la méthode consiste à repérer le palier de température de la courbe de chauffage sous une pression donnée.

L'appareil d'ébullition est toujours le même (1)(2). Le mélange est contenu dans un creuset de graphite placé dans l'axe d'un tube de silice et chauffé par haute fréquence. Le creuset est surmonté d'une cheminée de condensation en graphite. La hauteur du creuset dans le tube de silice est réglée de façon que la zone très chaude se prolonge de plusieurs centimètres au-dessus de la surface du bain, sinon la condensation des vapeurs finit par former un bouchon compact au-dessus de cette surface.

Après pompage préliminaire, la pression voulue est établie dans l'appareil à l'aide d'argon desséché sur du pentaoxyde de phosphore, car, au-dessus de 1000°C, l'azote réagit avec l'aluminium en formant du nitrure. Elle est mesurée toujours de la même manière (1)(2), à l'aide d'un manomètre à dénivellation de mercure muni de deux verniers. Mais ici le mercure est directement distillé sous vide dans le manomètre, ce qui élimine automatiquement les bulles d'air. La rapidité de cette manipulation permet de renouveler très souvent le mercure. La pression résiduelle dans la branche du manomètre directement reliée au groupe de pompage est mesurée à l'aide d'une jauge de Macleod, et il en est tenu compte. L'erreur de mesure de pression est ainsi inférieure à $1/10^6$ mm Hg.

La pression une fois établie dans l'appareil, on impose une puissance de chauffage telle que la température limite atteinte soit de 50°C environ supérieure à la température de vaporisation attendue. On enregistre la courbe de chauffage et le palier de vaporisation.

Pour les raisons déjà discutées (1)(2) le couple thermo-

électrique en chromel-alumel plonge dans le liquide. Mais 10 g d'aluminium étant ajoutés au bain dans ces expériences, on évite que le couple soit en contact avec le métal. La profondeur d'immersion du couple est réglée de telle façon que l'extrémité soit à quelques millimètres au-dessus de la masse d'aluminium. La gaine d'acier inoxydable préservant le thermocouple est doublée d'une gaine de graphite afin de prévenir toute attaque éventuelle par l'aluminium.

Pour vérifier que la mise en place de la gaine de graphite n'introduit pas d'erreur dans la mesure des températures, la détermination des paliers d'ébullition en l'absence d'aluminium est reprise dans ces nouvelles conditions, l'extrémité du thermocouple se trouvant à la même distance du fond du creuset que pour les mesures en présence de métal. Les valeurs obtenues (tableau 8) sont en bon accord avec celles déterminées antérieurement (1)(2). L'erreur est toujours inférieure à 4°C.

Les produits utilisés pour la préparation des mélanges sont :

- une cryolithe naturelle de point de fusion 1006°C,
- du fluorure de sodium RP de point de fusion 996°C,
- du fluorure d'aluminium sublimé sous vide (34) titrant 99 %,
- de l'aluminium métallique qualité "raffinal" titrant 99,99 %.

Pour obtenir des résultats comparables, les masses de bains introduites dans le creuset sont telles que leur capacité calorifique soit toujours sensiblement la même. Les valeurs des chaleurs spécifiques retenues pour le calcul sont : 7 cal/0°/at.g pour l'aluminium et 93,4 cal/0°/mole pour le bain (41). Les masses adoptées sont donc les suivantes: 56 g dans le cas d'un mélange sans aluminium et 50 g de mélange salin et 10 g de métal dans l'autre cas.

Les compositions seront exprimées en poids % d' AlF_3 (ou de NaF) le complément à 100 étant le poids % d' AlF_6Na_3 .

TABLEAU 8

Bains en l'absence d'aluminium

Composition	pmm Hg	t°C	$10^3/T$	log p
AlF ₄ Na AlF ₃ :44,5% - AlF ₆ Na ₃ :55,5 %	9,51	920	0,837	0,978
	12,02	929	0,831	1,08
	26,32	992	0,790	1,42
	28,94	992	0,790	1,462
	53,72	1034	0,765	1,73
	95,34	1090	0,7335	1,979
AlF ₃ :40% - AlF ₆ Na ₃ : 60 %	27,02	998	0,787	1,432
	29,75	1005	0,7825	1,473
AlF ₃ :36% - AlF ₆ Na ₃ :64 %	9,71	936	0,830	0,987
	28,72	1015	0,776	1,458
	97,04	1116	0,720	1,987
AlF ₃ :30% - AlF ₆ Na ₃ : 70 %	9,4	958	0,8125	0,973
	28,18	1034	0,764	1,45
	28,93	1034	0,764	1,461
	29,35	1035	0,765	1,467
	94,95	1120	0,717	1,977
AlF ₃ :20% - AlF ₆ Na ₃ : 80 %	5,44	952	0,816	0,736
	9,46	994	0,789	0,976
	19,19	1045	0,760	1,283
	28,68	1073	0,743	1,458
	32,93	1088	0,735	1,518
	50,73	1124	0,716	1,705
	67,18	1144	0,706	1,827
	93,67	1181	0,6875	1,972
AlF ₃ :10% - AlF ₆ Na ₃ : 90 %	9,7	1045	0,759	0,986
	27,25	1108	0,724	1,435
	62,83	1187	0,685	1,798
AlF ₆ Na ₃ pur	26,64	1161	0,697	1,426

III- MISE EN EVIDENCE DE L'ACTION DE L'ALUMINIUM SUR LE BAIN - DIAGRAMME D'EBULLITION EN PRESENCE D'ALUMINIUM :

Les températures des paliers d'ébullition sont mesurées dans les conditions qui viennent d'être définies pour les 6 compositions suivantes: 10, 20, 30, 36, 40 et 44,5 % d' AlF_3 . Les résultats, donnés dans le tableau 9, sont représentés sur la figure 10 . En pointillé sont rappelées les droites obtenues en l'absence de métal (1)(2) et confirmées par les valeurs rassemblées au tableau 8.

On constate qu'entre 30 et 44,5 % d' AlF_3 , la présence d'aluminium n'a pratiquement pas d'influence sur la température d'ébullition. Les paliers de température enregistrés sont très réguliers comme le montre le tracé de l'enregistrement obtenu figure 11 pour la composition AlF_3, NaF (AlF_3 44,5 % - AlF_6Na_3 55,5 %). On remarque d'ailleurs que le même tracé de courbes était obtenu en l'absence de métal (1)(2) dans le domaine de composition allant de NaF à la composition AlF_3, NaF . Dans le domaine de composition considéré, l'action du métal sur le bain n'est donc pas apparentée d'autant plus que la masse de condensat recueillie est la même que celle obtenue en l'absence de métal. Il faut toutefois remarquer que le poids de la boule de métal retrouvée au fond du creuset est inférieur à la valeur initiale. La perte atteint 2 à 3 % et on ne retrouve pas de métal dans les condensats.

En dessous de 30 % d' AlF_3 , par contre, les paliers de température sont observés à un niveau plus bas qu'en l'absence de métal, et les masses de condensat recueillies sont plus importantes. Au fur et à mesure que la composition tend vers la composition $\text{AlF}_3, 3\text{NaF}$ (AlF_3 0 % - AlF_6Na_3 100 %) l'aspect de l'enregistrement évolue vers celui donné par la figure 11 pour cette dernière composition. Après une surchauffe, le palier a un tracé en dents de scie (ce qui n'est jamais observé en l'absence d'aluminium).

TABLEAU 9

Bains en présence d'Aluminium

Composition	pmm Hg	t °C	$10^3/\eta$	log p
AlF_4Na $\text{AlF}_3:44,5\% - \text{AlF}_6\text{Na}_3:55,5\%$	6,31	897	0,855	0,8
	9,1	910	0,845	0,958
	10,4	916	0,840	1,017
	14,69	932	0,830	1,167
	26,86	967	0,806	1,428
	36,11	989	0,792	1,478
	64,76	1043	0,761	1,811
	95,65	1077	0,741	1,981
	99,11	1079	0,738	1,996
	198,13	1136	0,709	2,297
$\text{AlF}_3:40\% - \text{AlF}_6\text{Na}_3:60\%$	5,12	891-894	0,859-0,856	0,71
	9,45	912	0,844	0,976
	11,75	924	0,835	1,07
	25,91	991	0,791	1,413
	27,03	993	0,790	1,432
	30,17	990	0,7915	1,479
	63,2	1054	0,754	1,801
	96,66	1092	0,7325	1,985
	142,9	1120	0,7175	2,154

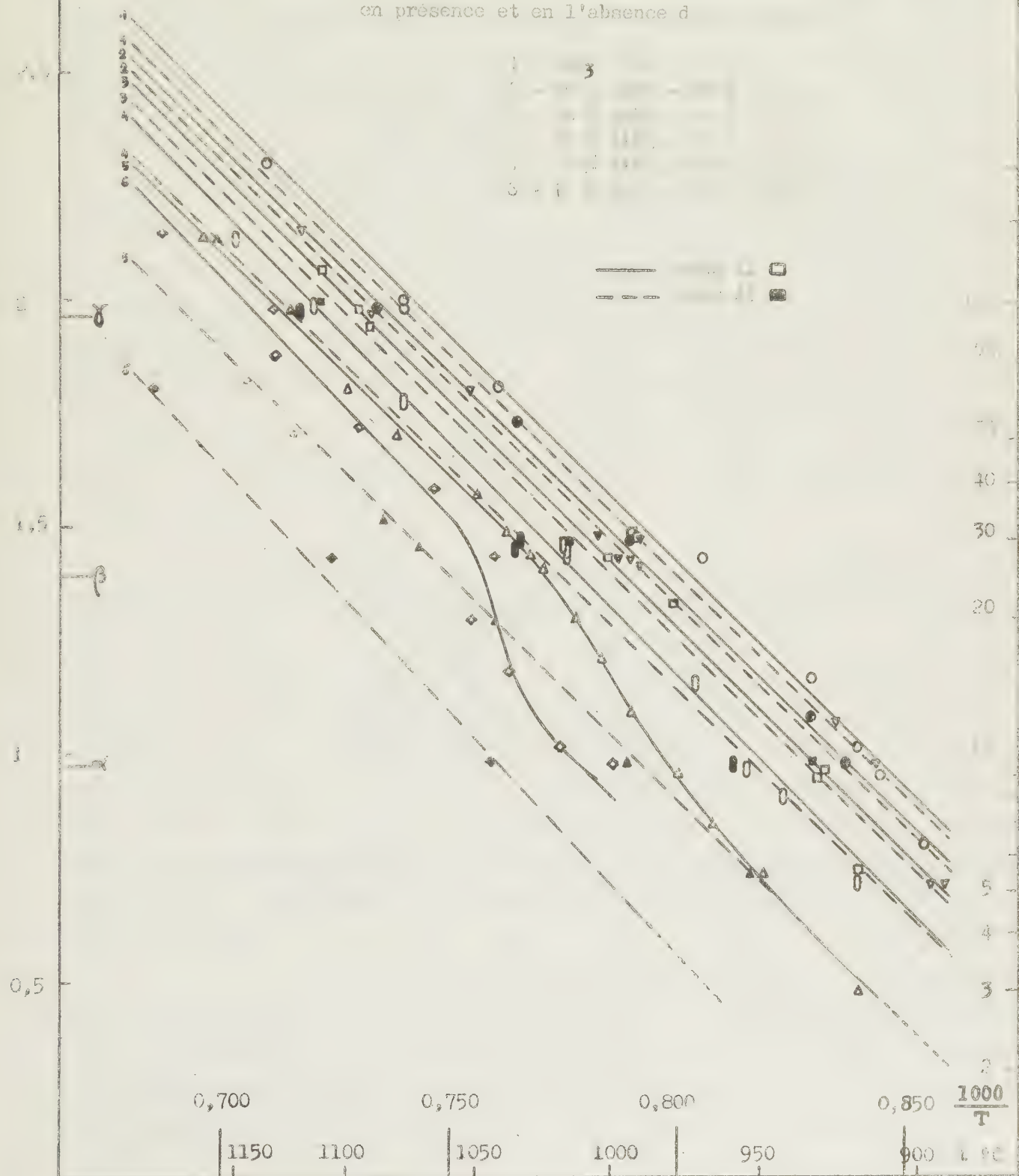
TABLEAU 9 (suite)

AlF ₃ : 36 % - AlF ₆ Na ₃ : 64 %	5,47	916	0,840	0,738
	9,02	929	0,831	0,955
	9,15	930	0,8305	0,961
	21,52	980	0,798	1,332
	27,05	1001	0,785	1,432
	30,96	993	0,790	1,490
	87,17	1093	0,732	1,94
	95,51	1097	0,730	1,98
	117,47	1113	0,7215	2,07
AlF ₃ : 30 % - AlF ₆ Na ₃ : 70 %	5,26	916	0,840	0,721
	8,04	940	0,824	0,905
	9,29	952	0,816	0,968
	14,28	973	0,803	1,154
	27,3	1015	0,776	1,436
	28,23	1015	0,776	1,451
	29,3	1016	0,775	1,467
	60,1	1076	0,741	1,779
	95,93	1116	0,720	1,982
	134,63	1149	0,703	2,129

TABLEAU 9 (fin)

AlF ₃ : 20 % - AlF ₆ Na ₃ : 80 %	3,00	917	0,840	0,477
	5,34	948	0,819	0,728
	6,99	964	0,808	0,844
	9,1	978	0,800	0,959
	12,37	993	0,790	1,092
	16,25	1004	0,783	1,211
	20,03	1012	0,778	1,302
	25,61	1024	0,771	1,408
	28	1030	0,767	1,447
	30,84	1038	0,7625	1,489
	37,59	1049	0,756	1,575
	49,88	1082	0,738	1,698
	63,5	1102	0,7275	1,803
	96,96	1125	0,715	1,986
	135,03	1156	0,699	2,131
AlF ₃ : 10 % - AlF ₆ Na ₃ : 90 %	136,32	1162	0,696	2,135
	9,44	998	0,786	0,975
	10,47	1018	0,774	1,02
	15,25	1037	0,763	1,183
	19,7	1050	0,755	1,294
	27,09	1042	0,760	1,432
	38,51	1067	0,746	1,585
	50,32	1098	0,730	1,715
	74,22	1132	0,7115	1,871
	95,35	1133	0,7115	1,979
	140,16	1170	0,693	2,146

Figure 10 - Courbes de pression de vaporisation
la température de différents
en présence et en l'absence d



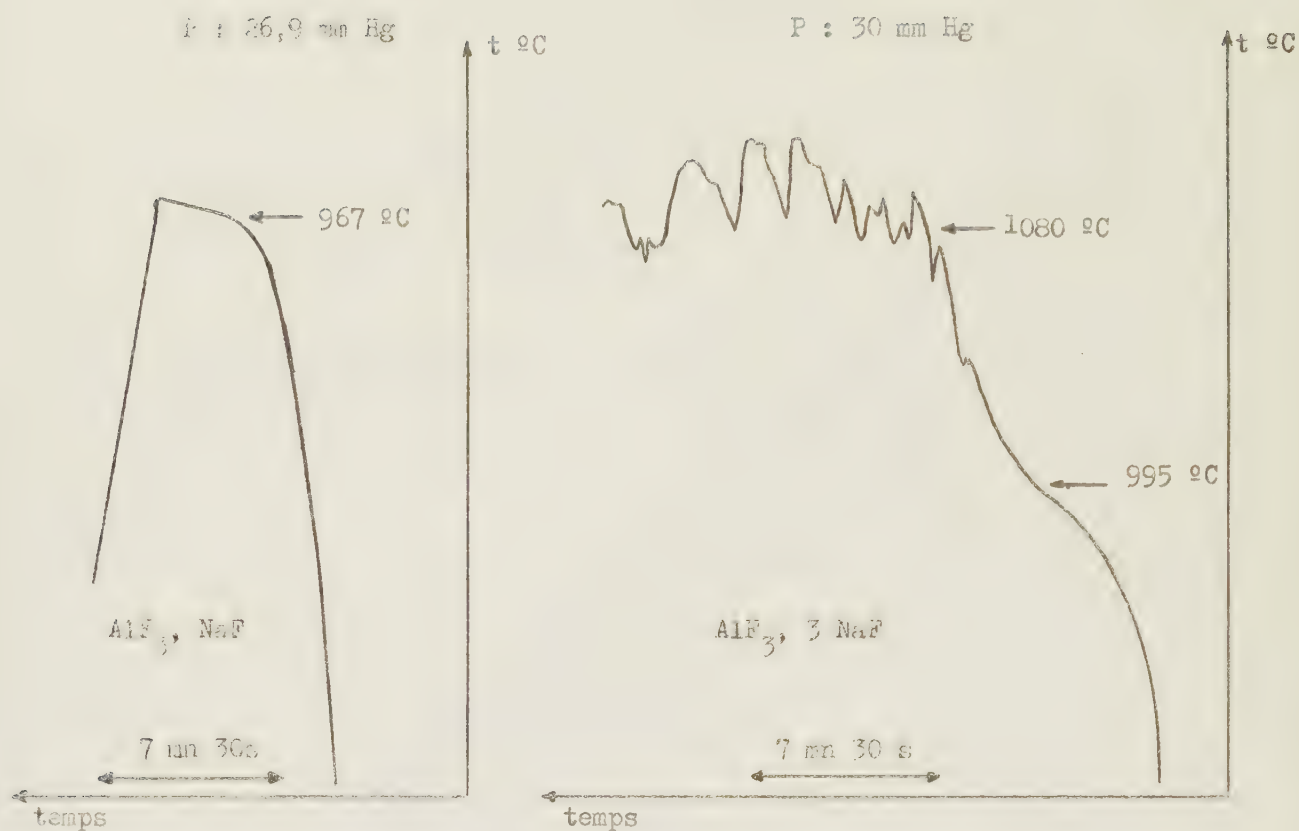


Figure 11 - Exemples de paliers de vaporisation obtenus pour les compositions AlF_3, NaF et $\text{AlF}_3, 3 \text{ NaF}$ en présence d'aluminium.

Remarquons que dans ce cas particulier le palier de fusion se situe entre 990 et 1000°C alors que le même palier en l'absence de métal se situe à 1005°C. Il faut cependant tenir compte du fait qu'à la fusion, l'équilibre thermique entre le métal et le sel ne peut pas être bon.

Le tracé en dents de scie du palier est caractéristique d'une fluctuation de la température (accompagnée d'une fluctuation de la pression) par suite d'un mauvais équilibre thermique du mélange dû à une réaction vive, irrégulière, engendrant des produits volatils (sodium et éventuellement monofluorure). La volatilité du bain est considérablement augmentée. Après l'expérience, presque toute la masse de bain est retrouvée dans la cheminée de condensation, et des billes d'aluminium y sont dispersées. Il est possible que la vivacité de la réaction ait engendré des projections, et la diminution rapide de la masse du contenu du creuset affecte la précision de la mesure de la température.

La figure 12 est la photographie d'une coupe longitudinale du creuset et de sa cheminée de condensation après une telle expérience. La pression était de 12 mm Hg, et la cryolithe ne comportait pas d'addition d' AlF_3 . Le total des masses de condensat, de bain résiduel et d'aluminium récupéré déduit des pesées des divers éléments du creuset avant et après expérience, ne diffère que de 0,2 g de la masse totale initiale. La condensation des vapeurs s'effectue donc bien en entier dans la cheminée. Les billes d'aluminium trouvées dans les condensats sont nettement visibles. Le diamètre de certaines atteint 2 à 3 mm. Enfin, la masse de la boule d'aluminium restant au fond du creuset est de 7,2 g, alors qu'elle était de 10 g au départ.

Le tracé des enregistrements de paliers de température, en dessous de 30 % d' AlF_3 , et jusqu'à 20 %, est encore suffisamment net et on obtient des valeurs précises et reproductibles. Par contre, elles sont sensiblement dispersées pour 10 % d' AlF_3 , et l'interpolation de la courbe correspondante (fig.10) est moins précise.



Figure 12 - Coupe longitudinale d'un creuset et de sa cheminée de condensation après évaporation de cryolithe en présence d'aluminium, sous pression réduite.

Ces observations sont en rapport avec celles qui concernent la présence de billes d'aluminium dans les condensats. Pour 20 % d' AlF_3 , aucune bille n'est en général observée à l'oeil nu ; il en apparaît malgré tout aux pressions supérieures à 30 mm Hg (donc aux températures supérieures à 1030°C), mais très irrégulièrement et en très petite quantité. Le tracé du palier de température n'est que très faiblement irrégulier.

Pour 10 % d' AlF_3 , le poids des billes est toujours supérieur à 0,3 g. Le tracé du palier de température est nettement en dents de scie, plus ou moins accentuées selon la quantité de métal dispersée dans le condensat.

En conclusion, ces résultats mettent en évidence l'augmentation de la volatilité des bains en présence d'aluminium, sauf pour les teneurs élevées en AlF_3 (au-delà de 30 % en poids) où l'ébullition s'effectue comme s'il n'y avait pas d'aluminium, quelles que soient la température et la pression dans les domaines de 900 à 1150°C et de 5 à 200 mm Hg que nous avons étudiés.

IV- ETUDE DES RESIDUS DE BAINS ET DES CONDENSATS

Afin de préciser les observations et les conclusions précédentes, le domaine de composition compris entre 0 et 44,5 % en poids d' AlF_3 est maintenant étudié sous les trois pressions : 9,5-25 et 95 mm Hg (coupes α - β - γ de la figure 10). La pression d'argon étant maintenue constante, on porte le bain, en présence, puis en l'absence d'aluminium, à la température du palier de vaporisation, et on l'y maintient trois minutes.

Les températures de vaporisation peuvent d'abord être comparées. Puis, après refroidissement, la série de déterminations suivantes est faite : mesure des pertes de poids du bain, analyse de l'évolution de la composition du bain résiduel, enfin bilan de métal.

A - COMPARAISON DES TEMPERATURES DE VAPORISATION EN PRESENCE ET EN L'ABSENCE DE METAL.

Les résultats des tableaux 10- 11 et 12 conduisent au tracé de la figure 13 (isobares 9,5 - 25 et 95 mm Hg). Il est confirmé que la présence d'aluminium métallique n'abaisse que très peu la température de vaporisation des mélanges au-dessus de 30 % d' AlF_3 . Mais en-dessous, l'écart croît rapidement avec la proportion de NaF. Pour une composition donnée, il croît aussi avec la pression, d'après la figure 14 et les valeurs données aux tableaux 13 et 14, qui concernent respectivement les compositions 10 et 20 % d' AlF_3 .

B - COMPARAISON DES PERTES DE POIDS DU BAIN EN PRESENCE ET EN L'ABSENCE D'ALUMINIUM :

Pour les trois pressions 9,5 - 25 et 95 mm Hg, les pertes de poids sont données par les tableaux correspondants 10-11 et 12.

TABLEAU 10 - Pression $\approx 9,5$ mm Hg

Bains en présence d'Aluminium

Composition du bain % en poids d' AlF_3	t °C	pmm Hg	Perte de poids du bain en g	Poids de la boule d'Al en g	Poids des billes d'Al en g	Poids d'Al au total récupéré en g	Perte totale d'Al en g	Composition du bain % en poids d' AlF_3	Composition du résiduel R
0	"	9,465	60	0	8,62	8,62	1,38		
5	1026	9,34	24,102	6,286	3,211	9,497	0,503	6,87	1,374
10	998	9,445	28,610	7,158	2,593	9,751	0,249	10	1
20	978	9,1	15,613	9,578	0	9,578	0,422	22,15	1,107
25	951	8,97	8,051	9,727	0	9,727	0,273	26,7	1,068
30	952	9,29	2,718	9,717	0	9,717	0,283	30,2	1,006
36	930	9,15	3,20	9,760	0	9,760	0,24	37,15	1,032
40	912	9,455	2,59	9,811	0	9,811	0,189	40,75	1,02
44,5	910	9,1	1,887	9,823	0	9,823	0,177	44	0,99

Bains en l'absence d'Aluminium

Composition du bain % en poids d' AlF_3	t °C	pmm Hg	Perte de poids du bain en g	Composition du bain % en poids d' AlF_3	Composition du résiduel R
10	1045	9,7	1,3	9,4	0,94
20	994	9,465	0,922	19,95	0,997
30	958	9,4	1,128	29,2	0,973
36	936	9,71	1,747		
44,5	920	9,517	2,448	43,4	0,976

TABLEAU 11 - Pression ≈ 25 mm Hg

Bains en présence d'Aluminium

Composition du bain % en poids d' AlF_3	t °C	pmm Hg	Perte de poids du bain en g	Poids de la boule d'Al en g	Poids des billes d'Al en g	Poids d'Al au total récupéré en g	Perte totale d'Al en g	Composition du bain résiduel % en poids d' AlF_3	R
0	"	26,06	46,31	5,446	4,175	9,621	0,379	8,3	"
5	"	27,96	48,38	5,054	4,457	9,511	0,489		
10	1042	27,09	28,50	9,578	60mg	9,638	0,362	14,2	1,42
13	1044	26,92	20,16	9,574	2mg	9,576	0,424		
17	1038	28,18	19,22	9,613	6mg	9,619	0,381		
18	1033	28,15	17,63	9,542	<1 mg	9,542	0,458		
19	1031	26,22	11,77	9,608	0mg	9,608	0,392		
20	1030	28	10,1	9,596	0mg	9,596	0,404	24,1	1,205
21	1028	26,73	11,6	9,578	"	9,578	0,422		
23	1028	26,475	7,84	9,609	"	9,609	0,391		
25	1026	27,12	4,70	9,571	"	9,571	0,429	26,7	1,068
27	1024	26,62	4,81	9,595	"	9,595	0,405		
30	1015	27,3	1,52	9,635	"	9,635	0,365	30,6	1,02
36	1001	27,05	2,64	9,623	"	9,623	0,377	37,6	1,045
40	991	25,91	4,18	9,737	"	9,737	0,263	39,7	0,992
44,5	967	26,86	0,6	9,927	"	9,927	0,073	43	0,966

Bains en l'absence d'Aluminium

Composition du bain % en poids d' AlF_3	t °C	pmm Hg	Perte de poids du bain en g	Composition du bain résiduel % en poids d' AlF_3	R
0	1161	26,64	2	0	1
10	1108	27,25	1,56		
20	1073	28,68	1,50	20	1
30	1034	28,18	2,90	29,2	0,973
36	1015	28,72	1,87		
40	998	27,02	1,85		
44,5	992	26,32	3	44	0,989

TABLEAU 12 - Pression $\approx$ 95 mm Hg

Bains en présence d'Aluminium

Composition du bain % en poids d' AlF_3	t °C	pmm Hg	Perte de poids du bain en g	Poids de la boule d'Al en g	Poids des billes d'Al en g	Poids d'Al au total récupé- ré en g	Perte totale d'Al en g	Composition du bain résiduel % en poids d' AlF_3 R	
0	1136	95,675	51,462	4,519	4,643	9,162	0,838	14,2	"
5	1118	96,04	37,113	8,573	0,664	9,237	0,763	12,2	2,44
10	1133	95,35	26,991	9,107	0,454	9,561	0,439	14,4	1,44
20	1125	96,96	8,613	9,188	0,048	9,236	0,764	24,55	1,227
25	1122	95,17	3,061	9,302	0	9,302	0,698		
30	1116	95,935	2,08	9,444	0	9,444	0,556	30,9	1,03
36	1097	95,51	0,95	9,557	0	9,557	0,443	36,2	1,006
40	1092	96,666	1,23	9,66	0	9,66	0,34	39,3	0,982
44,5	1077	95,64	1,1	9,782	0	9,782	0,218	43,5	0,977

Bains en l'absence d'Aluminium

Composition du bain % en poids d' AlF_3	t °C	pmm Hg	Perte de poids du bain en g	Composition du bain résiduel % en poids R d' AlF_3	
20	1181	93,67	1,337	19,9	0,995
30	1120	94,95	1,261	29,5	0,983
36	1116	97,04	1,626	35,1	0,975
44,5	1090	95,345	1,417	43,75	0,983

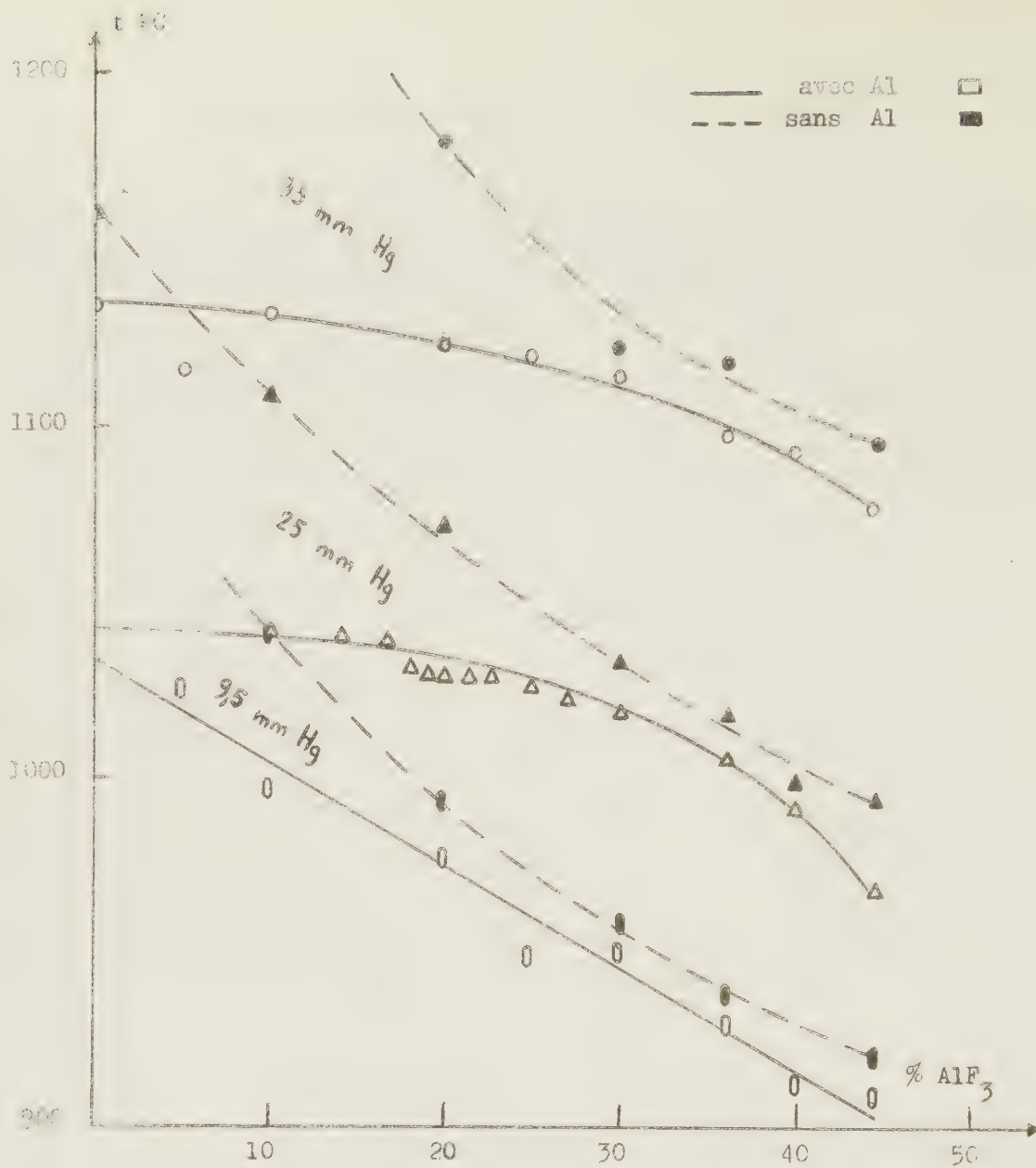


Figure 13 - Isobares de température de vaporisation des mélanges $\text{AlF}_6\text{Na}_3 - \text{AlF}_3$ en fonction de la composition, en présence et en l'absence d'aluminium.

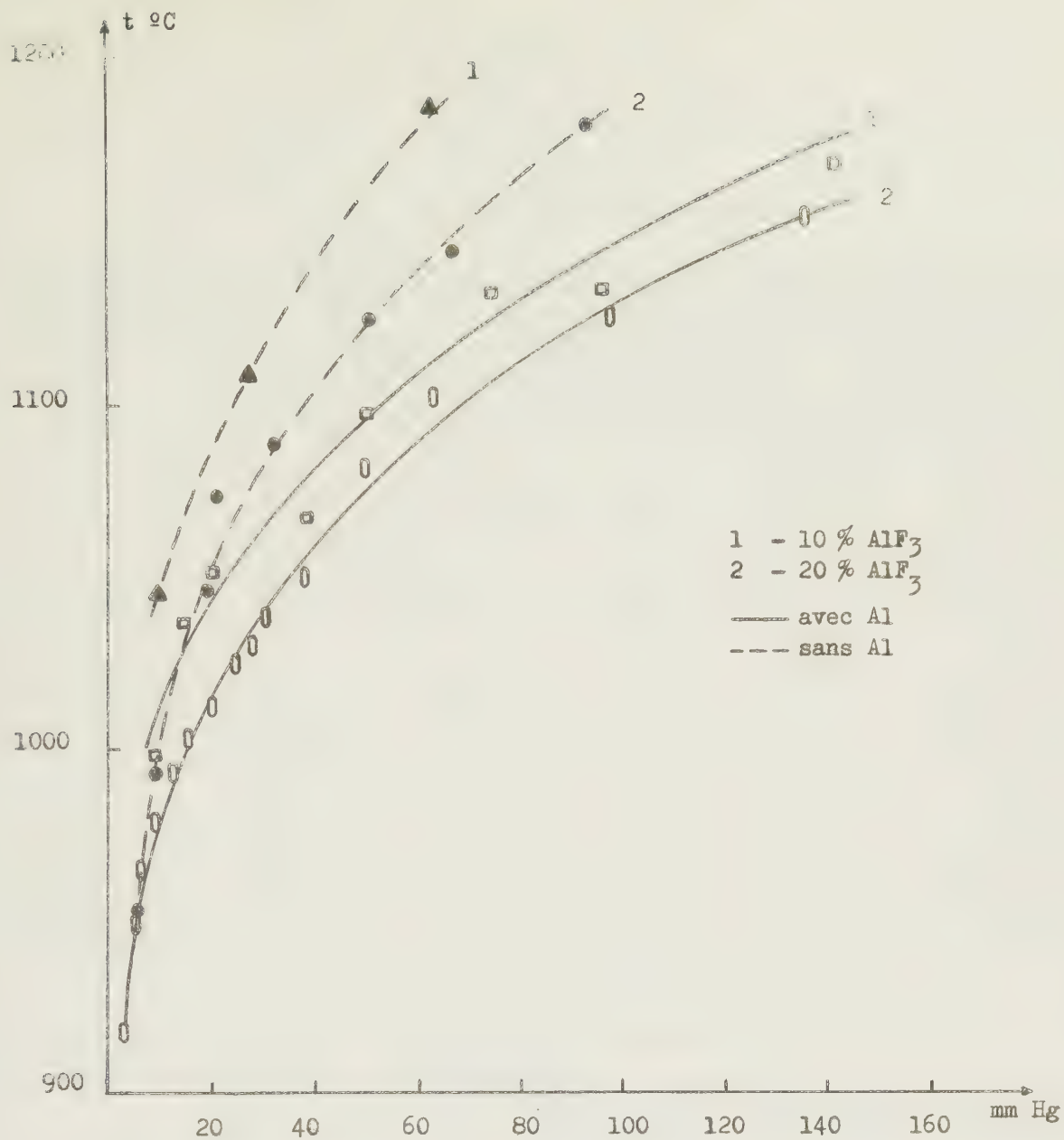


Figure 14 - Température de vaporisation des mélanges à 10 % et 20 % en poids d' AlF_3 en présence et en l'absence d'aluminium en fonction de la pression d'argon fixée.

TABLEAU 13

Composition du bain 10 % en poids d'AlF₃

Bain en présence d'Aluminium

press. Hg	°C	Perte de poids du bain en g	Poids de la boule d'Al en g	Poids des billes d'Al en g	Poids d'Al au total récupéré en g	Perte totale d'Al en g	Composition du bain résiduel % en poids d'AlF ₃	R
9,445	998	28,61	7,158	2,593	9,751	0,249	10	1
15,225	1037	33,156	8,242	1,537	9,779	0,221	11,1	1,11
19,7	1050	34,567	7,503	2,153	9,656	0,344	12,23	1,223
24,31	1067	37,018	8,939	0,597	9,536	0,464	13,7	1,37
50,32	1098	34,283	8,536	1,006	9,542	0,458	15,1	1,51
74,225	1132	26,715	8,943	0,377	9,320	0,68	13,78	1,378
98,15	1133	26,991	9,107	0,454	9,561	0,439	14,4	1,44
140,16	1170	19,12	9,206	0,307	9,513	0,487	14,25	1,425

Bain en l'absence d'Aluminium

press. Hg	°C	Perte de poids du bain en g	Composition du bain résiduel % en poids d'AlF ₃	R
9,7	1045	1,3	9,4	0,94
27,25	1108	1,56		
62,83	1187	2,52		

TABLEAU 14

Composition du bain 20 % en poids d'AlF₃

Bain en présence d'Aluminium

pmm Hg	t °C	Perte de poids du bain en g	Poids de la boule d'Al en g	Poids des billes d'Al en g	Poids d'Al au total récupéré en g	Perte totale d'Al en g	Composition du bain résiduel % en poids d'AlF ₃ R	
3,00	917	3,747	9,778	0	9,778	0,222		
5,34	948	6,363	9,656	0	9,656	0,344		
6,99	964	7,624	9,744	0	9,744	0,256	20,2	1,01
9,1	978	15,613	9,578	0	9,578	0,422	22,15	1,107
12,37	993	17,051	9,682	0	9,682	0,318		
16,25	1004	14,266	9,610	0	9,61	0,39	21,95	1,097
20,03	1012	18,421	9,601	0	9,601	0,399		
25,61	1024	15,604	9,555	0	9,555	0,445		
28,00	1030	10,095	9,596	0	9,596	0,404	24,1	1,205
30,84	1038	11,499	9,540	< 1mg	9,540	0,46		
37,59	1049	17,830	9,550	0	9,550	0,45	22,3	1,115
49,88	1082	10,382	9,321	0,1g	9,421	0,579		
63,5	1102	12,718	9,456	0	9,456	0,544	22,75	1,137
96,96	1125	8,613	9,188	48mg	9,236	0,764	24,55	1,227
135,03	1156	8,546	9,398	15mg	9,413	0,587	22,4	1,12

Bain en l'absence d'Aluminium

pmm Hg	t °C	Perte de poids du bain en g	Composition du bain résiduel % en poids d'AlF ₃ R	
5,445	952	0,965		
9,465	994	0,922	19,95	0,997
19,19	1045	1,012		
28,68	1073	1,499	20	1
32,935	1088	2,013		
50,73	1124	1,879	19,5	0,975
67,185	1144	1,148		
93,67	1181	1,337	19,9	0,995

Elles sont déterminées par pesée avant et après expérience des divers éléments du creuset de graphite. Les pertes de graphite par combustion sont négligeables, les mesures étant faites sous argon. On note une certaine dispersion des points en présence de métal (fig.15) . En l'absence de métal, les pertes de poids du bain sont très faibles et pratiquement indépendantes de la pression. Les résultats sont traduits sur la figure 15 par une droite unique sensiblement horizontale (courbe inférieure).

On constate qu'au-delà de 30 % d' AlF_3 les pertes de poids sont les mêmes en présence et en l'absence d'aluminium, ce qui confirme les résultats précédents (fig.10 et 13) concernant les températures d'ébullition, qui sont sensiblement les mêmes.

En deçà de 30 % d' AlF_3 , et au fur et à mesure que la teneur en NaF augmente, la volatilité du bain en présence de métal augmente considérablement. Pour une même composition, il apparaît (fig.15) que la perte de poids augmente lorsque la pression diminue.

En fait, le problème est plus complexe, comme le montrent les figures 16 et 17 relatives aux deux compositions 10 et 20 % d' AlF_3 (les valeurs correspondantes des pertes de poids sont données aux tableaux 13 et 14). Pour la composition 10 % d' AlF_3 , les courbes de pertes de poids en fonction de la pression (fig. 16), et en fonction de la température de vaporisation (fig.17), présentent un maximum très net se situant respectivement aux environs de 30 - 40 mm Hg et à 1070°C. Ces valeurs correspondent sensiblement à la discontinuité de la courbe de pression de vaporisation relative à cette composition, (fig.10).

De même, pour la composition 20 % d' AlF_3 , bien que les valeurs soient alors assez dispersées, les courbes (fig. 16 et 17) présentent un maximum se situant aux environs de 30 mm Hg et de 1030°C respectivement; ces valeurs correspondent encore à la discontinuité de la courbe de pression de vaporisation, relative à cette composition, (fig.10).

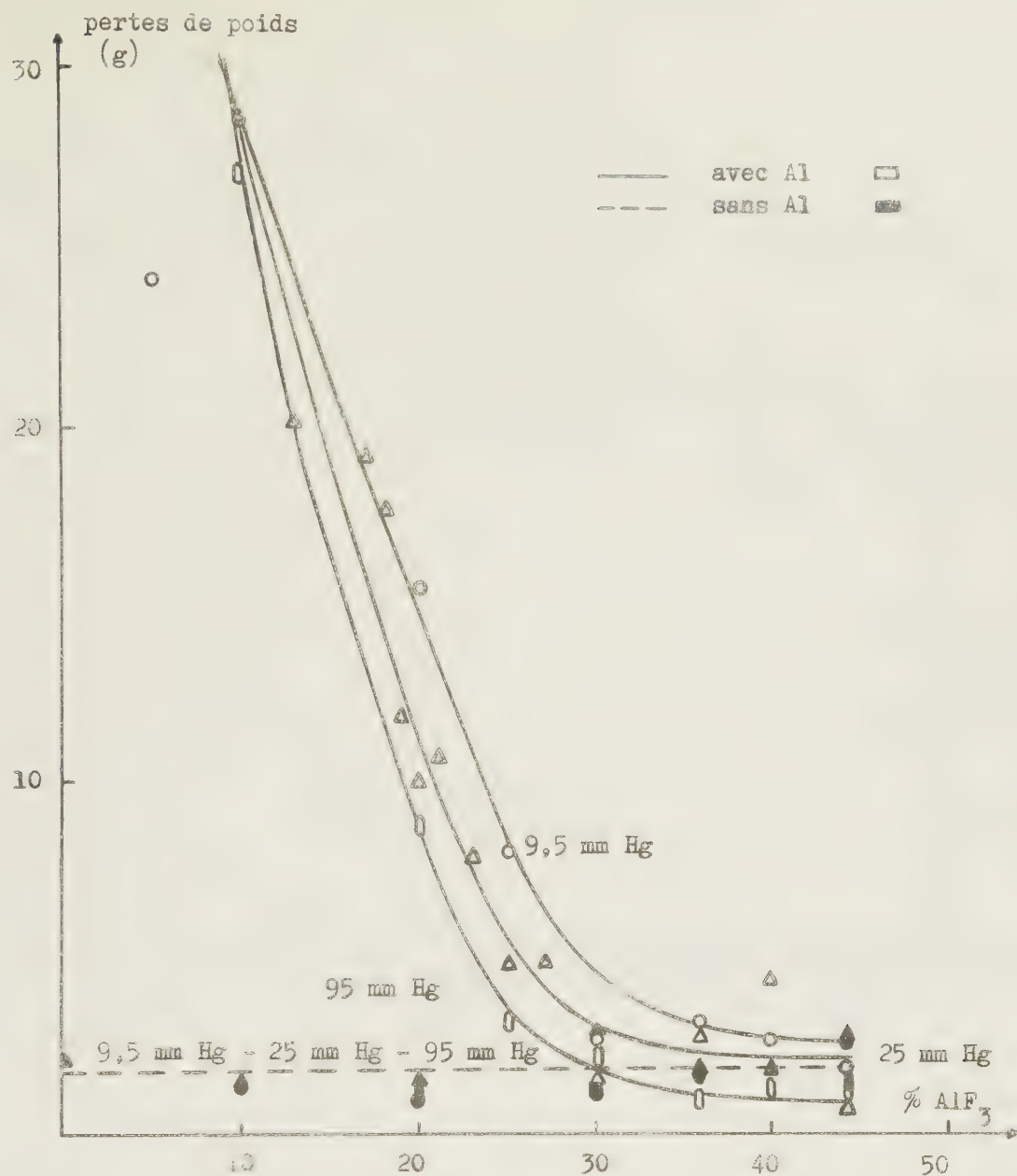


Figure 15 - Courbes de pertes de poids des mélanges $\text{AlF}_6\text{Na}_3 - \text{AlF}_3$ en présence et en l'absence d'aluminium, et en fonction de la composition, sous des pressions différentes.

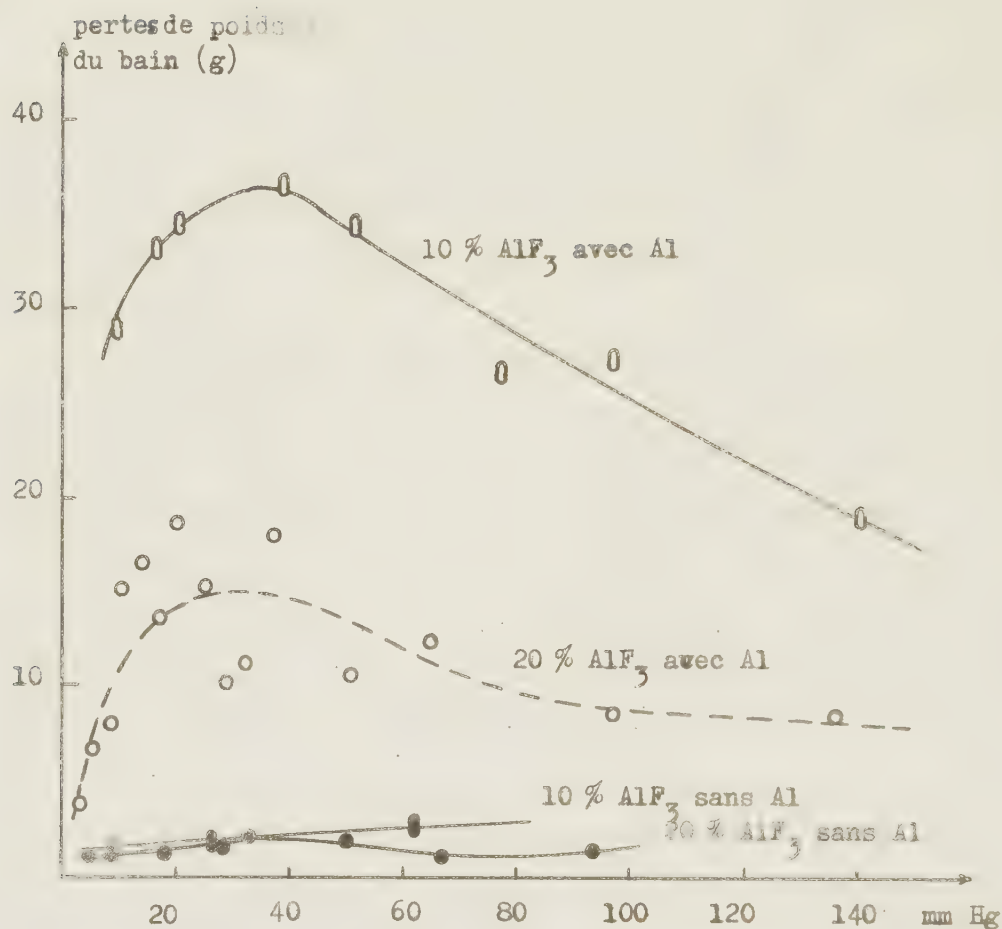


Figure 16 - Courbes de pertes de poids des mélanges AlF_6Na_3 - AlF_3 en présence et en l'absence d'aluminium, et en fonction de la pression, pour les deux compositions 10 et 20 % AlF_3 .

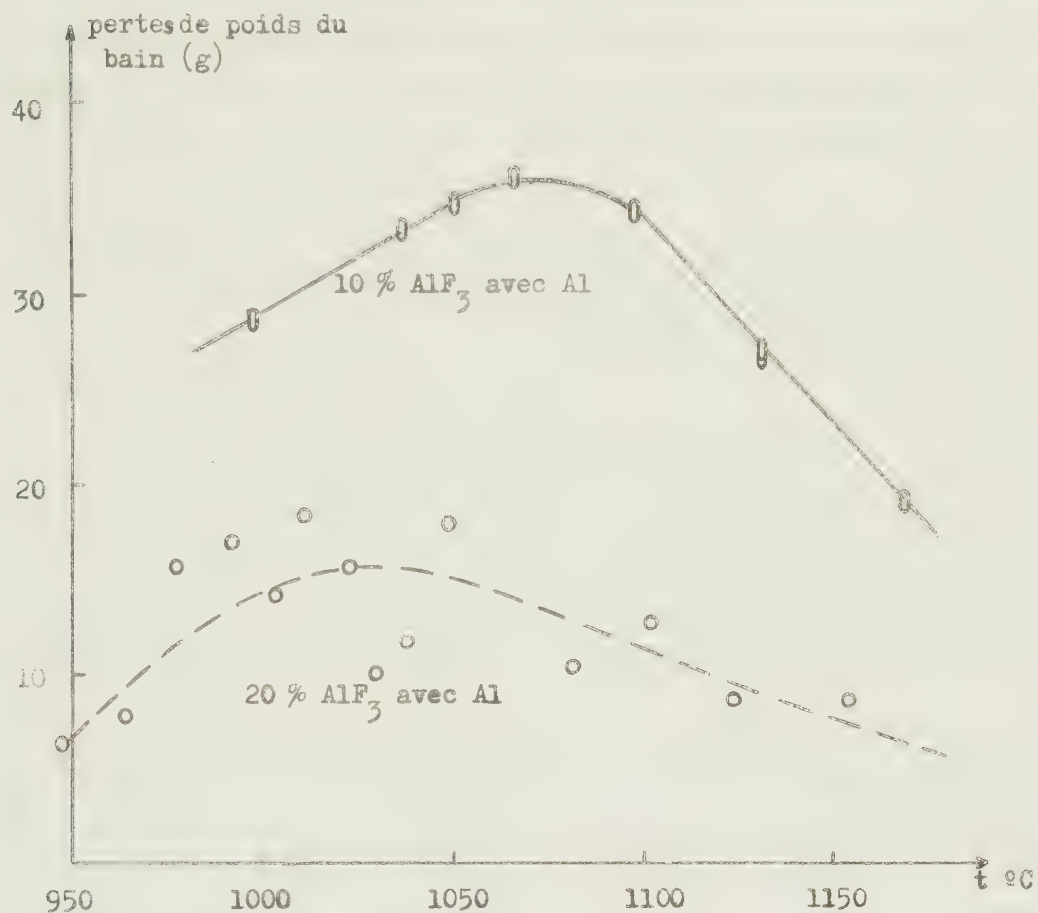


Figure 17 - Courbes de pertes de poids des mélanges AlF_6Na_3 - AlF_3 , en présence et en l'absence d'aluminium et en fonction de la température, pour les deux compositions 10 et 20 % AlF_3 .

L'observation des maxima n'est pas tout compte fait surprenante, car la vitesse de vaporisation des bains dépend à la fois de la température et de la pression, et ces deux paramètres ne sont pas indépendants (fig. 10).

C - EVOLUTION DE LA COMPOSITION DES BAINS EN PRESENCE ET EN L'ABSENCE D'ALUMINIUM :

a) Récupération et broyage des résidus :

Les résidus de bains en l'absence d'aluminium sont très facilement récupérés, sauf pour les compositions les plus riches en AlF_3 , le bain collant au creuset de graphite. Ils sont broyés au broyeur à ailettes et tamisés au tamis de $100\ \mu$ en vue de l'analyse.

En présence de métal, le pouvoir mouillant des bains vis à vis du graphite est considérablement augmenté (42), et la récupération est plus difficile. Néanmoins, la boule d'aluminium restant au fond du creuset se détache très facilement. Par écrasement du bain à la presse, tamisage au tamis de $100\ \mu$, et observation au microscope de grossissement 1200, nous vérifions que tout l'aluminium est bien rassemblé dans cette boule. Le résidu du bain, séparé de l'aluminium métallique, est alors analysé.

b) Méthode d'analyse :

La méthode d'analyse est la méthode habituelle de frittage (1)(2) due à ALBERT et BREIT (43). Elle est basée d'une part sur le fait que la réaction :



s'effectue complètement et rapidement par frittage d'un mélange d' AlF_3 et NaF au voisinage de 700°C , d'autre part sur le fait que AlF_6Na_3 est insoluble dans une solution suffisamment concentrée de NaF.

La prise d'essai de bain résiduel, d'environ 1 g, est frittée après addition d'une quantité de NaF telle que le produit final, après frittage, contienne, par rapport à la composition AlF_3 , 3NaF , un excès de NaF suffisant (excès d'1 g de NaF pour 1 g d' AlF_6Na_3) pour éviter, lors de la reprise à l'eau, la dissolution d' AlF_6Na_3 . Le frittage a par surcroît l'avantage d'éliminer la petite quantité de graphite qu'on ne peut pas éviter d'introduire lors de la séparation du bain résiduel, et il donne le moyen d'en tenir compte. L'excès de NaF dans la masse frittée est dissous à chaud (la solubilité dans l'eau de NaF à la température ambiante est de 4 % en poids) et la masse solide restante, constituée d' AlF_6Na_3 pur, est séchée. La pesée de la masse frittée avant et après reprise à l'eau est suffisante en principe pour le calcul de l'excès d' AlF_3 (ou de NaF) contenu dans le bain résiduel. Mais le résultat est vérifié en dosant par le nitrate de thorium l'excès de NaF en solution dans le filtrat.

Le dosage par l'oxine de l'aluminium combiné sous forme d' AlF_6Na_3 constitue une vérification d'ensemble des résultats. Pour cela, la masse frittée est attaquée à chaud par l'hydroxyde de sodium, et on précipite l'oxinate d'aluminium à l'aide d'oxine en excès. Cet oxinate est filtré, séché et pesé.

Nous avons ainsi pu vérifier que la méthode de frittage est parfaitement applicable à l'étude des résidus de bains après ébullition en présence de métal, et qu'aucun résidu de métal ne se trouve, après tamisage, dispersé dans la masse de bain solidifié.

c) Résultats :

Les résultats sont donnés, pour les pressions 9,5 - 25 et 95 mm Hg, par les tableaux 10 - 11 et 12. Ils sont exprimés par le % en poids d' AlF_3 dans le mélange résiduel, et par le rapport R de ce % en poids au % en poids d' AlF_3 dans le mélange liquide initial. Les courbes correspondantes sont tracées figure 18 en fonction du % d' AlF_3 dans le mélange initial.

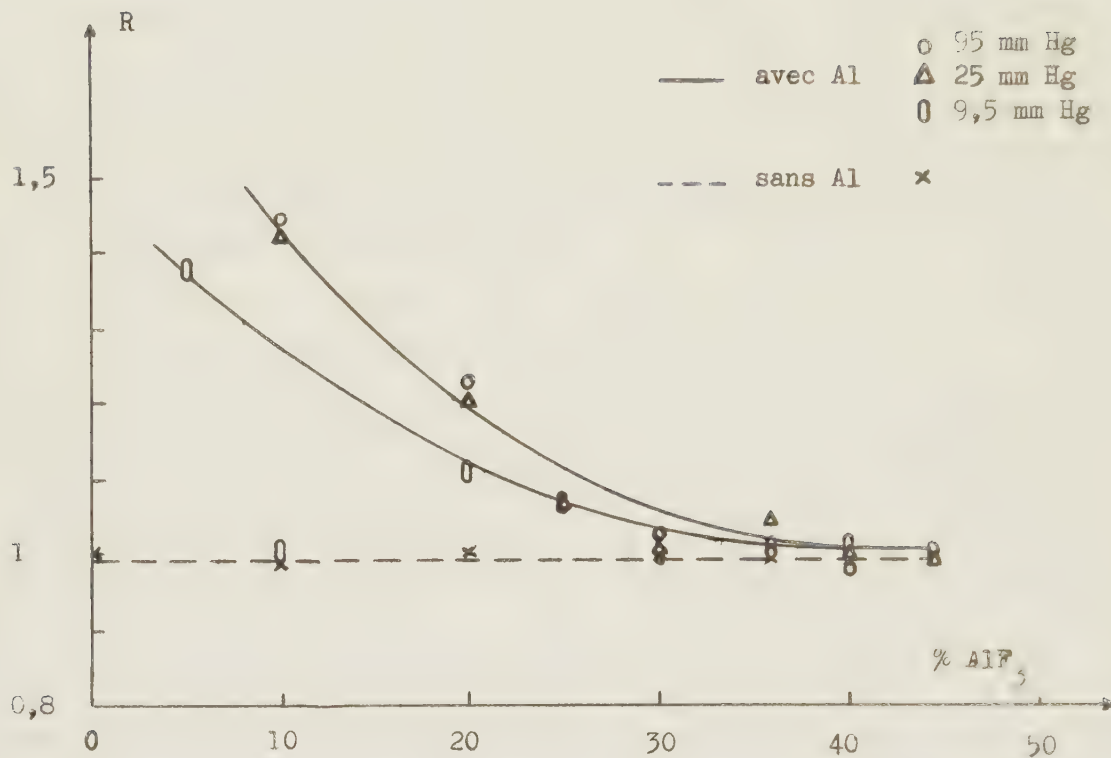


Figure 18 - Etude, en fonction de la composition initiale, de la variation de la teneur en AlF_3 des bains acides soumis à l'ébullition en présence et en l'absence d'aluminium.

R représente le rapport du % en poids d' AlF_3 dans le bain résiduel au % en poids d' AlF_3 dans le mélange initial.

En l'absence de métal les courbes se confondent pratiquement avec la droite tracée en pointillé. La variation de composition est faible, ce qui est dû au fait que les quantités évaporées sont faibles (cf. courbe inférieure des pertes de poids de la figure 15). Néanmoins l'enrichissement en NaF du liquide est net, ce qui confirme (1)(2) que la vapeur est plus riche en AlF_3 que le liquide.

En présence d'aluminium, on constate, par contre, et d'une manière systématique, que les bains résiduels s'enrichissent de plus en plus en AlF_3 lorsque diminue la teneur en ce composé du mélange liquide initial. Sur la figure 19, les résultats sont donnés en fonction de la pression et de la température d'ébullition correspondante pour les deux compositions 10 % et 20 % d' AlF_3 (les valeurs expérimentales sont rassemblées dans les tableaux 13 et 14). Cette figure montre aussi que la réaction du métal sur le bain est très atténuée en dessous de 1000°C . Au-dessus, l'enrichissement du bain résiduel en AlF_3 tend à devenir proportionnel à la pression, la constante de proportionnalité étant d'autant plus grande que la teneur en AlF_3 du mélange initial est plus faible.

On constate que la composition du bain initial est le paramètre prédominant, la température et la pression (paramètres non indépendants puisqu'on se place au palier d'ébullition) ayant beaucoup moins d'influence (cela a été déjà montré précédemment par les figures 10, 13 et 15).

D - BILAN DE METAL

De l'aluminium est toujours retrouvé, en fin d'expérience, sous forme de boule reposant au fond du creuset. On en trouve aussi, éventuellement, sous forme de billes dans les condensats.

La boule est facilement détachée; on vérifie par broyage, tamisage, observation au microscope et analyse, qu'aucune dispersion importante de métal n'existe au moment de la solidification du bain

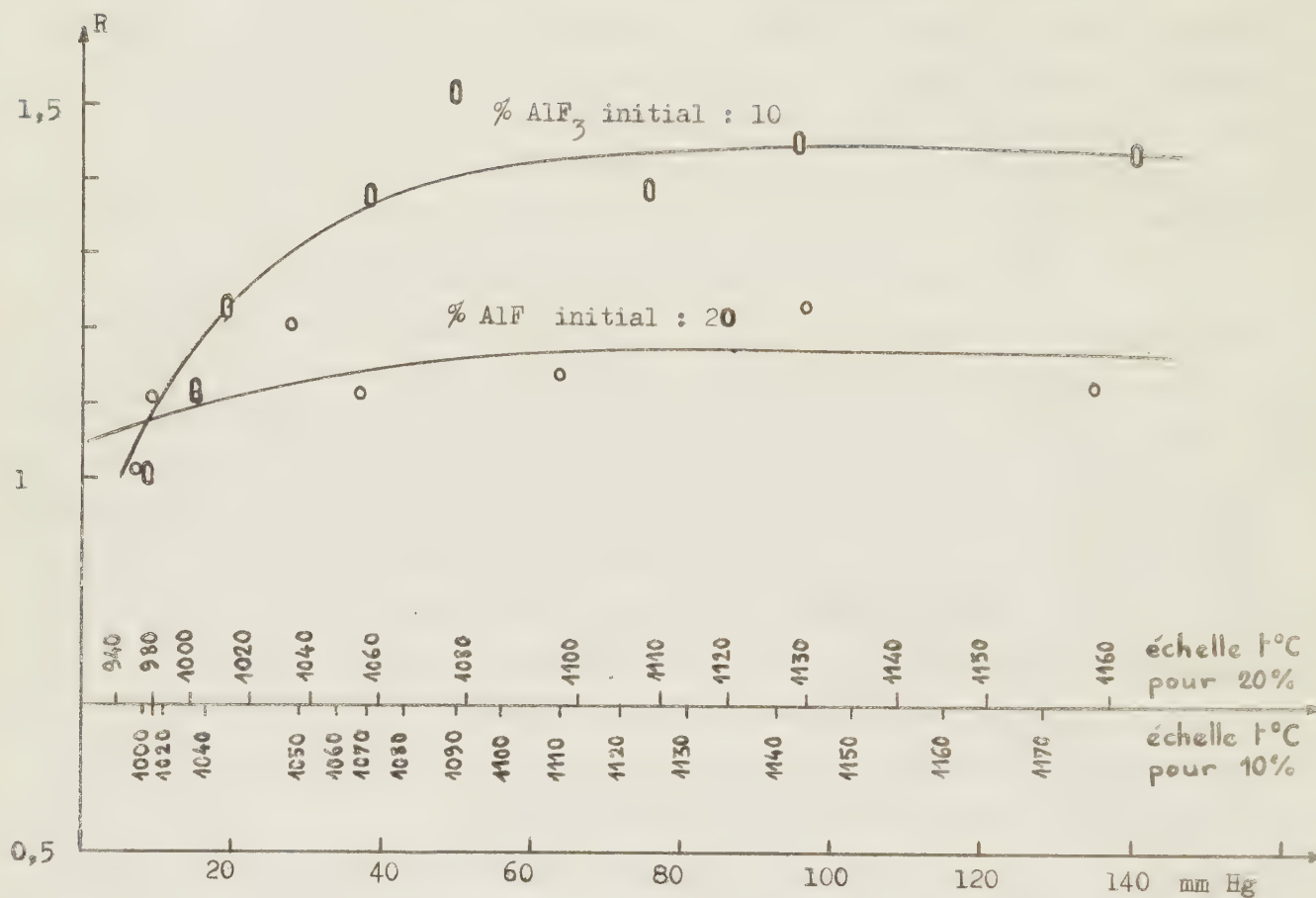


Figure 19 - Etude, en fonction de la pression et de la température d'ébullition, de la variation de la teneur en AlF_3 des bains acides en présence d'aluminium. R a la même signification que figure 18.

résiduel.

Les billes d'aluminium sont séparées des condensats par écrasement à la presse (les billes étant ainsi aplaties, leur repérage est facilité), suivi d'un tamisage au tamis de $100\ \mu$. L'efficacité de l'opération est contrôlée par l'observation au microscope et par l'analyse de quelques échantillons tests.

Le bilan de métal est donné par les tableaux 10 - 11 et 12 en fonction de la composition pour les trois pressions 9,5 - 25 et 95 mm Hg et par les tableaux 13 et 14 en fonction de la pression pour les deux compositions 10 et 20 % d' AlF_3 .

La figure 20 donne le poids de la boule d'aluminium retrouvée au fond du creuset en fonction de la composition initiale pour les trois pressions étudiées. La figure 21 le donne, en fonction de la pression, pour les deux compositions 10 et 20 % d' AlF_3 . On constate que la consommation de métal est d'autant plus faible que la teneur initiale du bain en AlF_3 est grande (ce qui confirme encore les conclusions précédentes). En dessous de 20 % d' AlF_3 , la réaction est par contre violente, et des billes de métal se forment dans les condensats. Pour cette composition, leur quantité reste cependant faible aux pressions supérieures à 30 mm Hg, ce qui correspond à des températures supérieures à 1030°C . Le tracé du palier d'ébullition est alors très légèrement irrégulier. Pour la composition 10% d' AlF_3 , les billes apparaissent dans les condensats dans tout le domaine de pression et de température étudié (9 à 140 mm Hg et 1000 à 1170°C) ; le poids des billes étant plus élevé aux basses pressions qu'aux pressions élevées, il en résulte (fig.21) et contrairement à ce qu'on observait pour la composition 20 % d' AlF_3 , une diminution de la consommation de métal, quand augmente la pression. Il en résulte aussi (fig.10) une dispersion plus importante des résultats expérimentaux aux basses pressions (l'irrégularité du tracé du palier d'ébullition est alors plus accentuée).

La possibilité de formation d' AlF n'est donc pas exclue, bien qu'il soit possible, par suite de la violence de la réaction

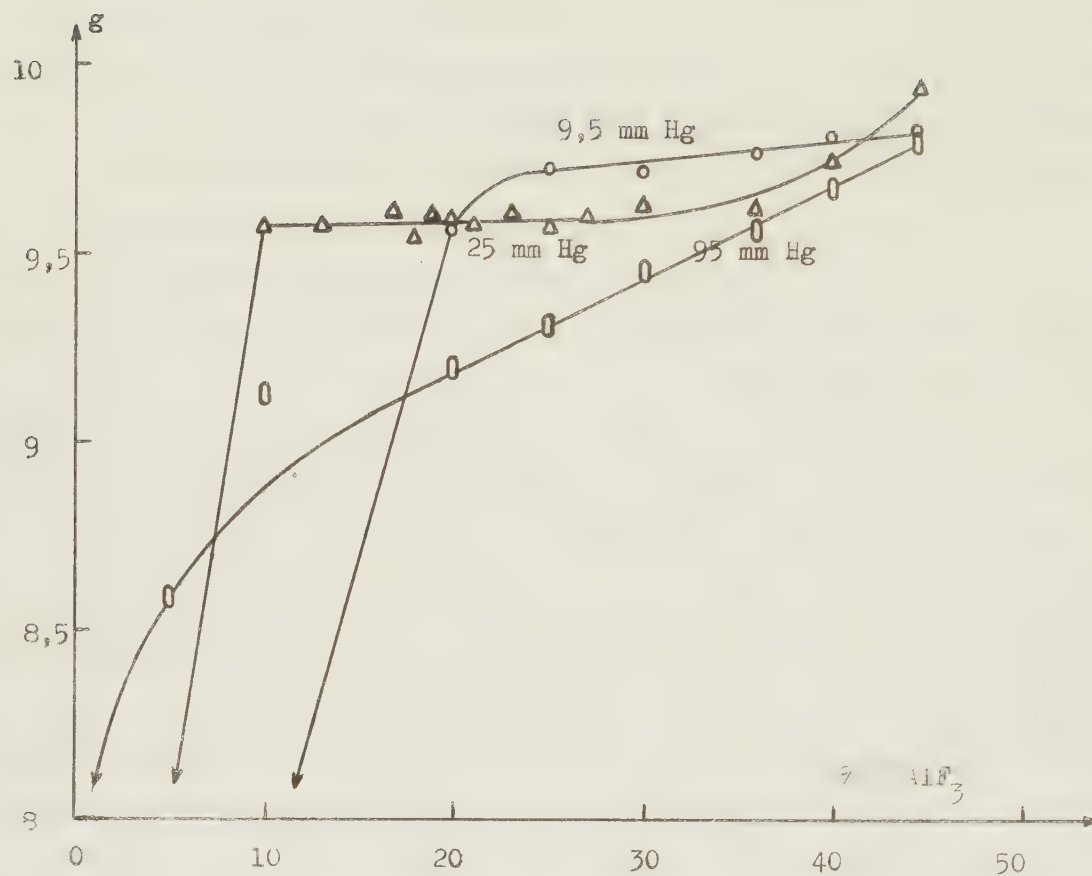


Figure 20 - Poids de la boule d'aluminium restant au fond du creuset après expérience en fonction de la composition initiale du bain et pour différentes pressions.

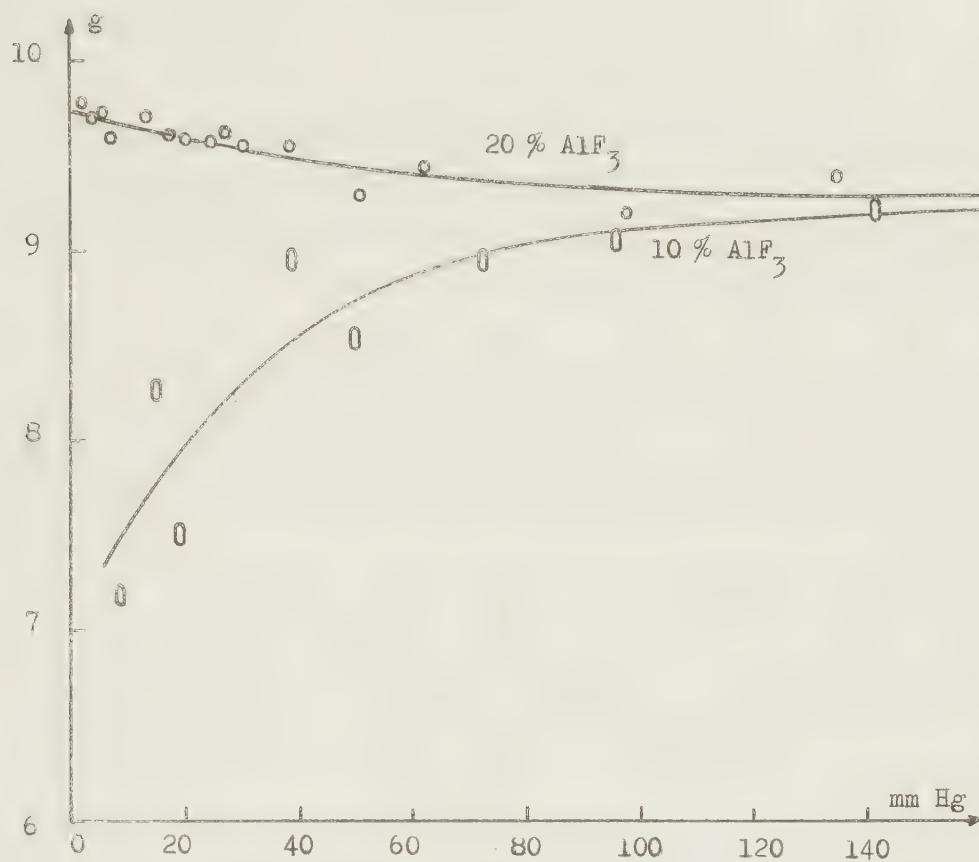


Figure 21 - Poids de la boule d'aluminium restant au fond du creuset après expérience en fonction de la pression pour les deux compositions 10 et 20% AlF_3 .

de l'aluminium avec le bain, qu'une partie du métal soit directement projetée dans la cheminée de condensation. Quoi qu'il en soit, la présence de métal dans les condensats est caractéristique de la violence de la réaction, et c'est là un fait essentiel à noter.

La somme des poids de la boule et des billes n'atteint jamais le poids de 10 g initialement introduit; la perte totale de métal varie entre 2 et 10 %. La raison essentielle est l'enrichissement en AlF_3 des mélanges, par la réaction :



mais la formation d'une petite quantité de carbure n'est pas exclue, à partir de 900 - 1000°C. On observe en effet des traces jaunes. Cette formation peut se faire par l'intermédiaire d' AlF , suivant la réaction (44) :



ou par l'intermédiaire du sodium, suivant la réaction (45) :



Par contre, la formation directe par action du métal sur le creuset de graphite ne pourrait avoir lieu que vers 1700 - 2000°C (44).

V- CONCLUSION - COURBE D'EBULLITION DE LA CRYOLITHE PURE EN PRESENCE D'ALUMINIUM

Les enregistrements de paliers de vaporisation ne sont pas possibles pour la cryolithe pure, à cause de la trop grande vivacité de la réaction. Ceci se traduit expérimentalement :

1- par un tracé en dents de scie de l'enregistrement de la température (fig. 11).

2- par le passage trop rapide de la presque totalité du bain dans la cheminée de condensation.

3- par la présence de nombreuses billes d'aluminium dans le condensat.

Cependant une première approximation de la courbe d'ébullition peut être obtenue par extrapolation, à teneur en AlF_3 nulle, des isobares de températures de vaporisation des mélanges $\text{AlF}_3\text{-NaF}$ - AlF_3 , dont trois sont déjà données par la figure 13, pour les trois pressions 9,5 - 25 et 95 mm Hg, en fonction de la composition du mélange initial. A partir des courbes de pression de vaporisation de la figure 10, on obtient par interpolation les valeurs de température du tableau 15, pour les compositions 44,5 - 40 - 36 - 30 - 20 et 10 % d' AlF_3 et pour différentes pressions. L'extrapolation (fig.22) des différentes isobares de température de vaporisation donne finalement la courbe supérieure (a) de la figure 23. La droite inférieure (b) est le rappel de la courbe de vaporisation de la cryolithe pure obtenue en l'absence de métal (1)(2).

Ainsi au voisinage de 1000°C la volatilité de la cryolithe est environ doublée en présence de métal.

En conclusion, la méthode d'ébullition est applicable à l'étude de la volatilité des mélanges $\text{NaF} - \text{AlF}_3$ en présence d'aluminium dans la partie acide du diagramme. Si le palier de vaporisation ne correspond plus à une ébullition proprement dite, il reste

TABLEAU 15

pmm Hg	44,5 % AlF_3		40 % AlF_3		36 % AlF_3		30 % AlF_3		20 % AlF_3		10 % AlF_3		0 % AlF_3	
	$\frac{10^3}{T}$	t°C	$\frac{10^3}{T}$	t°C	$\frac{10^3}{T}$	t°C	$\frac{10^3}{T}$	t°C	$\frac{10^3}{T}$	t°C	$\frac{10^3}{T}$	t°C	t°C extra- polée	$\frac{10^3}{T}$
10	0,841	916	0,837	922	0,829	933	0,816	952	0,7985	978	0,783	1003	1028	0,768
14	0,831	932	0,8225	943	0,818	950	0,804	970	0,788	996	0,7715	1022	1048	0,756
20	0,816	952	0,807	965	0,801	976	0,790	994	0,776	1016	0,760	1042	1066	0,747
30	0,797	982	0,7895	994	0,783	1004	0,772	1022	0,763	1028	0,746	1067	1082	0,738
40	0,7835	1003	0,776	1016	0,770	1026	0,759	1045	0,750	1060	0,7365	1085	1097	0,730
60	0,765	1035	0,757	1047	0,751	1058	0,740	1078	0,733	1091	0,723	1108	1109	0,723
80	0,751	1059	0,7415	1077	0,738	1082	0,7265	1103	0,720	1115	0,713	1129	1132	0,714
100	0,740	1078	0,731	1096	0,728	1101	0,716	1124	0,711	1132	0,706	1144	1146	0,706
150	0,722	1111	0,7135	1128	0,710	1136	0,698	1159	0,6935	1169	0,687	1182	1185	0,687
200	0,710	1136	0,701	1154	0,696	1164	0,684	1188	0,681	1195	0,675	1207	1211	0,675

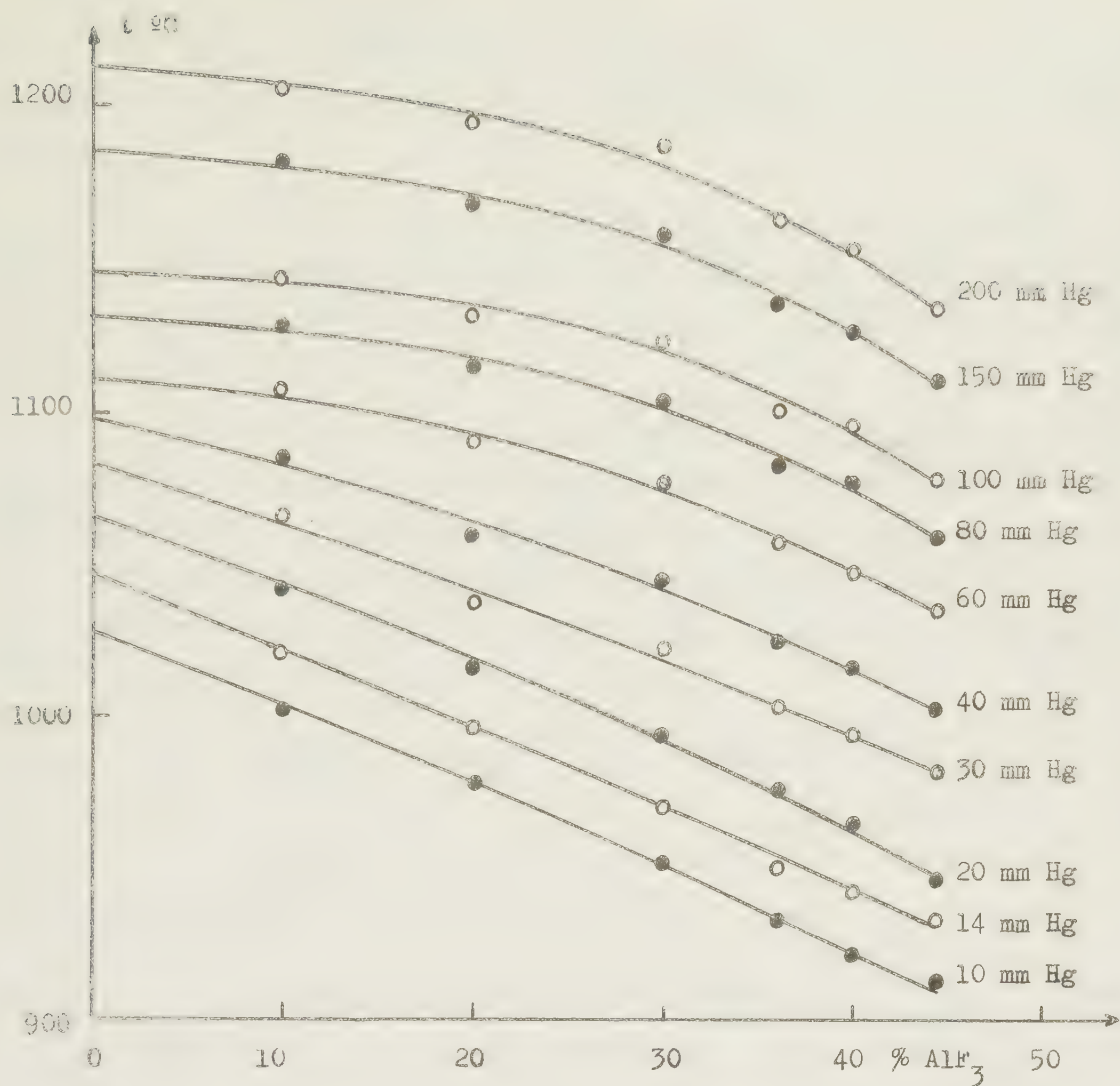


Figure 22 - Détermination des températures de vaporisation de la cryolithe en présence d'aluminium par extrapolation à % en poids d' AlF_3 nul des isobares de température de vaporisation des mélanges $\text{AlF}_6\text{Na}_3 - \text{AlF}_3$ en présence de métal.

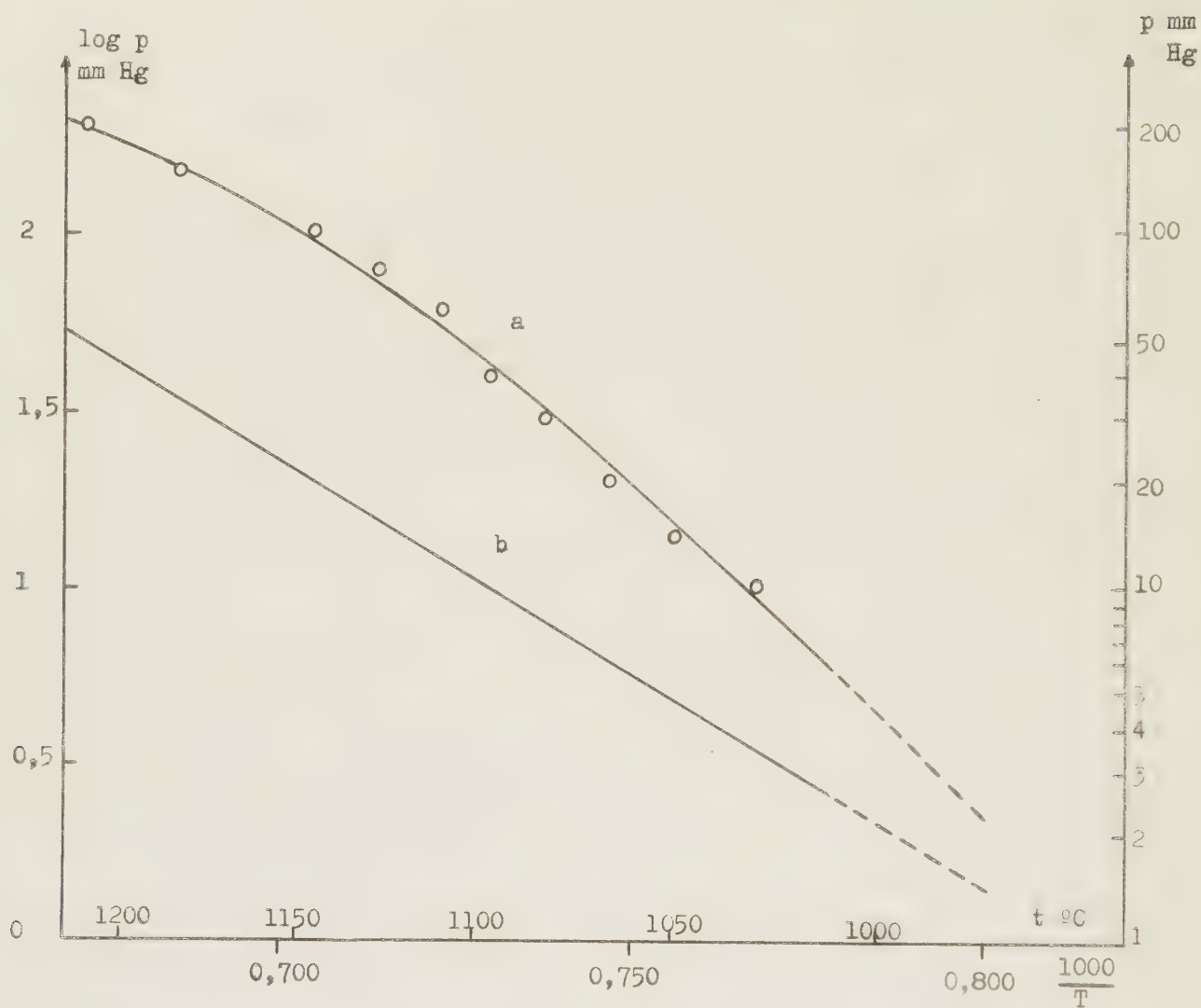


Figure 23 - a - Extrapolation de la courbe de vaporisation de la cryolithe en présence d'aluminium à partir des données obtenues avec les mélanges $\text{AlF}_6\text{Na}_3 - \text{AlF}_3$.
 b - Courbe de vaporisation de la cryolithe en l'absence d'aluminium (1)(2).

néanmoins caractéristique d'un libre dégagement des produits de la réaction, et le phénomène reste parfaitement comparable à une ébullition.

Dans la partie basique par contre, la réaction de l'aluminium devient trop violente, et la composition $\text{AlF}_3, 3\text{NaF}$ constitue la composition limite qui peut encore être étudiée d'une manière plus ou moins directe.

Enfin, toutes les compositions ayant été étudiées dans un domaine de température et de pression comparable, on peut affirmer que c'est sur le composant NaF , beaucoup plus que sur le composant AlF_3 , qu'agit le métal. C'est la teneur en NaF du mélange qui est prépondérante. En conséquence, les deux réactions à retenir sont schématiquement les suivantes :



L'importance de la réaction :



est négligeable devant celle des premières.

QUATRIEME PARTIE

ETUDE PARTICULIERE DE LA VOLATILITE DES BAINS DE
CRYOLITHE FONDUE EN PRESENCE D'ALUMINIUM
METALLIQUE.

I- INTRODUCTION

Les résultats de la troisième partie ont montré que l'enregistrement du palier d'ébullition de la cryolithe pure n'est pas possible en présence d'aluminium, à cause de la trop grande vitesse de vaporisation due à la vivacité des réactions. La courbe d'ébullition n'a pu être obtenue que par extrapolation des résultats obtenus pour les bains acides. Il en résulte que les vitesses de vaporisation doivent être importantes, sous une pression donnée, même en dessous de la température d'ébullition. Ce sont ces vitesses, la température et la pression devenant alors deux variables indépendantes, que nous voulons étudier ici, en nous approchant peu à peu des conditions industrielles, à savoir la pression atmosphérique et une température voisine de 1000°C .

Le but final est la comparaison des vitesses de vaporisation dans ces conditions et de celles en l'absence d'aluminium pour les mêmes valeurs de température et de pression.

Le principe est de faire subir au système un cycle de température bien déterminé, sous une pression donnée, et, comme précédemment, de mesurer la masse de condensat, d'analyser le bain résiduel, et de dresser le bilan de métal.

Dans une première étape, les températures resteront basses, et le paramètre variable sera la pression.

Dans une deuxième étape, le cycle de température sera élargi et variable, la pression restant constante et égale à la pression atmosphérique.

II- CYCLE BAS DE TEMPERATURE SOUS PRESSION VARIABLE .

A - APPAREILLAGE ET MODE OPERATOIRE :

C'est toujours le même appareil d'ébullition qui est utilisé. En l'absence de métal, la charge est constituée de 56 g de cryolithe pure, et, dans le cas contraire, de 50 g de cryolithe pure et de 10 g de métal. L'enregistrement de la température s'effectue de la même façon dans les deux cas, pour être dans les mêmes conditions de capacité calorifique : le thermocouple de chromel-alumel est protégé par une gaine d'acier inoxydable, elle-même gainée de graphite. Son extrémité est toujours placée à la même distance du fond du creuset.

Le programme de température est réglé de la manière suivante . Partant de 56 g de cryolithe pure, sous la pression atmosphérique d'argon, la puissance imposée au poste à haute fréquence est telle que le palier de fusion de la cryolithe soit très net. Ce palier une fois dépassé, on s'arrange pour atteindre 1050°C, mais sans dépasser cette température. On détermine alors la puissance qu'il convient de laisser subsister au refroidissement pour que le palier de solidification soit lui aussi très net. Le cycle de température ainsi enregistré est donné par la figure 24a. Les paliers de fusion et de solidification sont obtenus respectivement à 1005 et 1002°C tandis que le point de solidification déterminé dans des conditions d'équilibre à l'aide de l'appareillage décrit en (46) est 1006°C. Mais ces valeurs peuvent être considérées comme satisfaisantes, étant donné qu'elles sont obtenues sans agitation, et qu'au refroidissement une nette surfusion apparaît.

Le même programme de température étant alors imposé à une charge de 50 g de cryolithe et de 10 g de métal, toujours sous

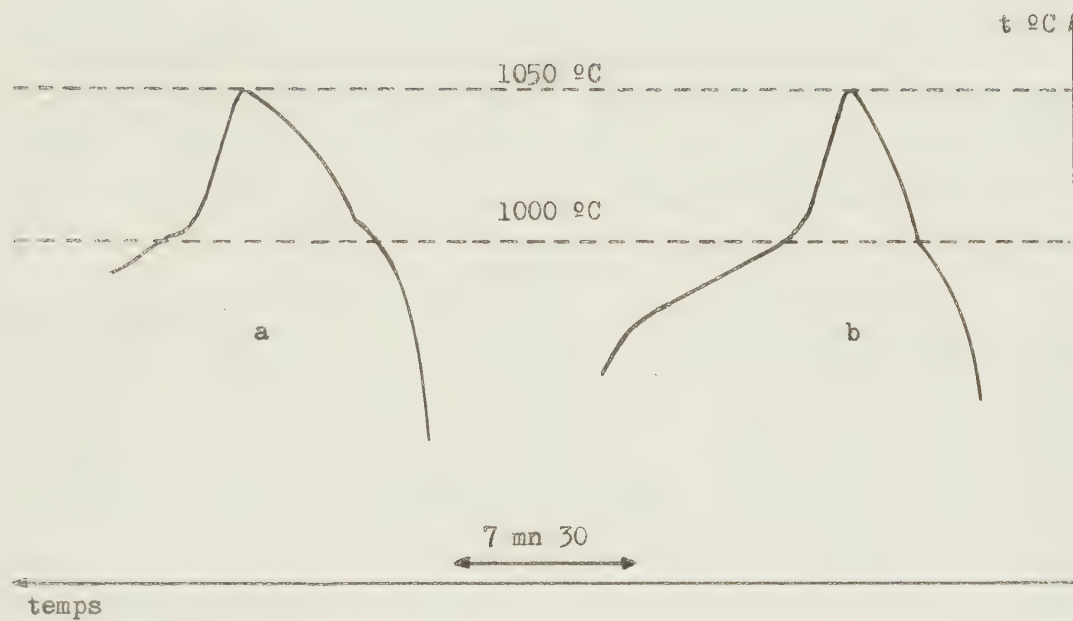


Figure 24 - Enregistrement de cycles de température sous la pression atmosphérique pour la cryolithe.
a - en l'absence d'aluminium
b - en présence d'aluminium

la pression atmosphérique d'argon, on obtient l'enregistrement de la figure 24b. Le début de la fusion est marqué par une discontinuité à 995°C (ce qui n'est pas surprenant sans agitation), mais la solidification apparaît encore à 1002°C.

Les enregistrements des cycles de température en présence et en l'absence de métal sont donc très nets. Les pertes de poids des bains sont très faibles dans les deux cas, n'atteignant pas 1 % de la masse de bain initiale. De même, la perte d'aluminium n'est que de 1 % environ.

Ce résultat confirme que sous la pression atmosphérique, et en dessous de 1050°C (donc bien en dessous de la température d'ébullition sous cette pression), l'intensité de la réaction chimique de l'aluminium sur la cryolithe est beaucoup plus faible que sous pression réduite (remarquons d'ailleurs que s'il n'en était pas ainsi l'électrolyse industrielle ne serait pas possible). Effectuant ensuite le cycle de température sous des pressions décroissantes, à partir de la pression atmosphérique, on constate, pour les bains en présence d'aluminium, une évolution progressive du tracé de l'enregistrement de la température (fig.25). Des dents de scie apparaissent, caractéristiques de la vivacité de la réaction métal-sel et de la formation de billes d'aluminium dans les condensats. La vitesse de vaporisation augmente, et la netteté du palier de solidification diminue, du fait qu'il reste de moins en moins de bain dans le creuset. On note cependant que les irrégularités n'apparaissent jamais avant la fusion complète du sel (fig.25), et jamais au-dessus de 45 mm Hg (tableau 16).

Ces observations sont précisées par les résultats des déterminations suivantes, effectuées après refroidissement :

- 1- mesure des pertes de poids du bain en présence et en l'absence d'aluminium,
- 2- bilan de métal,
- 3- analyse chimique des résidus de bains en présence et en l'absence d'aluminium.

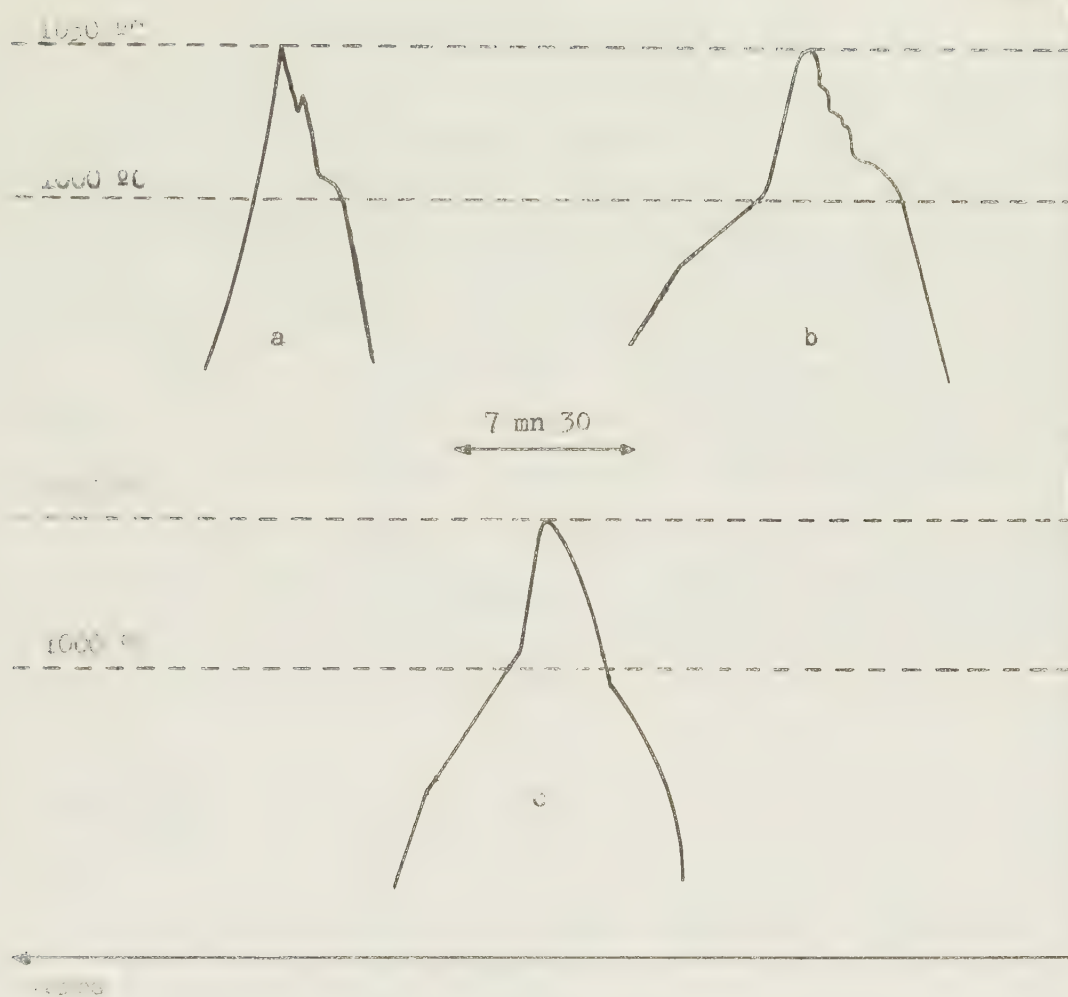


Figure 25 - Enregistrement de cycles bas de température sous pression variable pour la cryolithe en présence d'aluminium.

- a - pression : 11 mm Hg
- b - pression : 42,84 mm Hg
- c - pression : 44,30 mm Hg

TABLEAU 16

Cryolithe en présence d'aluminium

Bains	p mm Hg	Palier de solidification	Aspect de l'enregistrement du cycle de température
1	11	néant	lignes très accidentées
1'	12,77	"	
2	19,64	"	
3	26,26	"	
4	29,69	palier imprécis	
5	30,4	"	
6	30,82	"	
7	31,91	palier à $\approx 1002^{\circ}\text{C}$	
8	33,37	"	
9	35,54	palier à 1002°C	
10	41,61	"	
11	42,84	"	lignes accidentées
12	44,3	"	lignes bien dessinées
13	44,98	"	"
14	47,28	"	"
15	112	"	"
16	340	"	"
17	750	"	"

Ces déterminations sont faites comme dans la troisième partie. Les pertes de poids des bains sont obtenues par pesée, avant et après expérience, des divers éléments du creuset de graphite. Le bilan de métal est établi par pesée de la boule de métal se trouvant au fond du creuset et des billes éventuellement formées dans les condensats. La boule se détache toujours facilement du bain résiduel qui est écrasé à la presse et tamisé au tamis de 100 μ en vue de l'analyse. Les billes sont encore séparées du condensat par écrasement de celui-ci à la presse et tamisage au tamis de 100 μ . Le condensat, séparé du métal, peut alors être lui aussi analysé.

La vérification de l'absence de métal dans le bain et dans le condensat après séparation est faite par observation au microscope, et par l'analyse de l'aluminium total par l'oxine, en complément de l'analyse par la méthode de frittage.

B - RESULTATS

Les résultats sont récapitulés dans le tableau 17.

1- Pertes de poids du bain :

Elles sont données en fonction de la pression sur la figure 26. La courbe a concerne les bains en présence de métal, et la courbe b les bains en l'absence de métal. Il apparaît que la réaction de l'aluminium ne se produit plus au-dessus de 45 mm Hg. En dessous, la perte de poids du bain est fonction linéaire de la pression jusqu'à 25 mm Hg, où la vaporisation du bain devient presque totale.

2- Bilan de métal :

La variation de poids de la boule de métal retrouvée au fond du creuset est donnée en fonction de la pression par la courbe a de la figure 27. Cette courbe présente deux discontinuités :

TABLEAU 17

Cryolithe en présence d'aluminium

Bains	p mm Hg	Perte de poids du bain en g	Poids de la boule d'Al	Poids des billes d'Al	Poids d'Al au total récupéré	Perte totale d'Al en g	Composition du bain résiduel % d'AlF ₃	Composition des Condensats % d'AlF ₃
1	11	39,5	6,95	2,51	9,46	0,54	3,9	2,4
2	19,64	41,68	8,11	1,513	9,623	0,377	9,1	1,85
3	26,26	37,81	9,62	0,123	9,74	0,26	6,9	1,2
4	29,69	33,45	9,38	0,3293	9,7	0,3	5,9	1,4
5	30,4	26,76	9,71	0,0914	9,8	0,2	2,6	1,45
6	30,82	28,96	9,72	0,06	9,78	0,22	4,1	1,35
7	31,91	27,16	9,73	0,034	9,76	0,24	4,7	1,35
8	33,37	23,48	9,7	0,027	9,73	0,27	5,8	1,5
9	35,54	16,32	9,8	0,000	9,8	0,2	1,6	1,4
10	41,61	7,34	9,77	"	9,77	0,23	3,3	1,4
11	42,84	5,41	9,79	"	9,79	0,21	2,5	0,854
12	44,3	0,62	9,85	"	9,85	0,15	2,0	
13	44,98	0,35	9,92	"	9,92	0,08	2,1	
14	47,28	0,36	9,93	"	9,93	0,07	1,7	
15	112	0,25					1,6-2,9	
16	340	0,1					1,6	
17	750	<0,1					1,6	

Cryolithe en l'absence d'aluminium

Bains	pmm Hg	Pertes de poids du bain en g	Composition du bain résiduel - % de NaF
α	11,87	0,71	1,25
β	26,04	0,53	1,32
γ	43,04	0,36	0,54

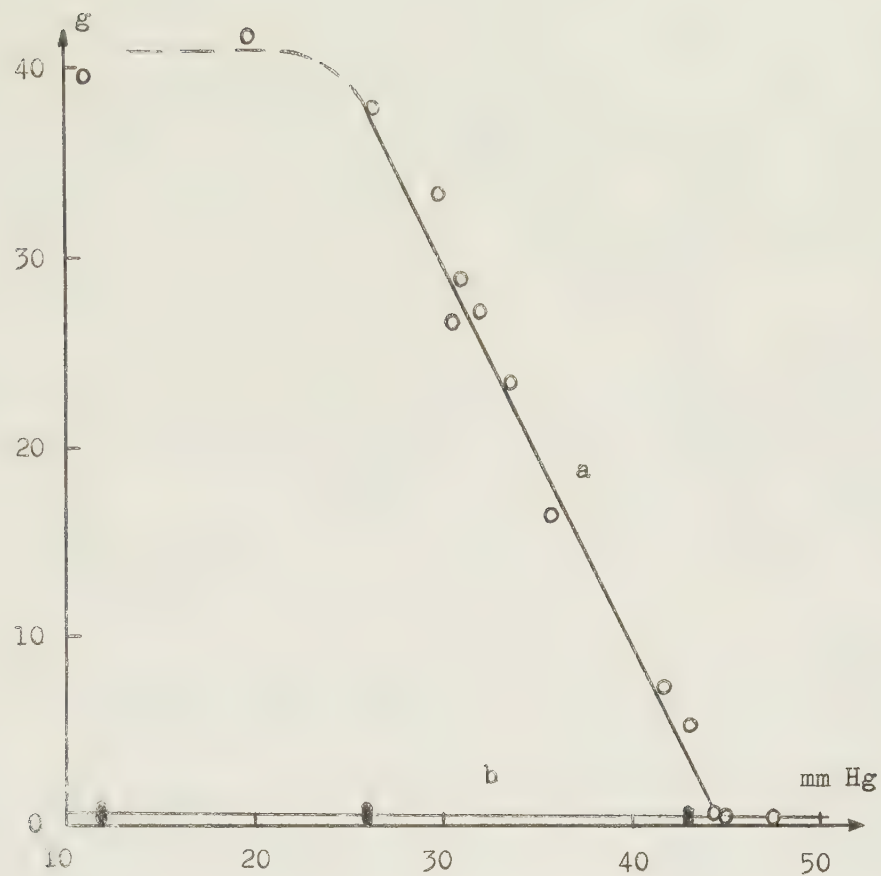


Figure 26- Cycle bas de température. Courbe de pertes de poids du bain de cryolithe en fonction de la pression.
 a - en présence d'aluminium
 b - en l'absence d'aluminium

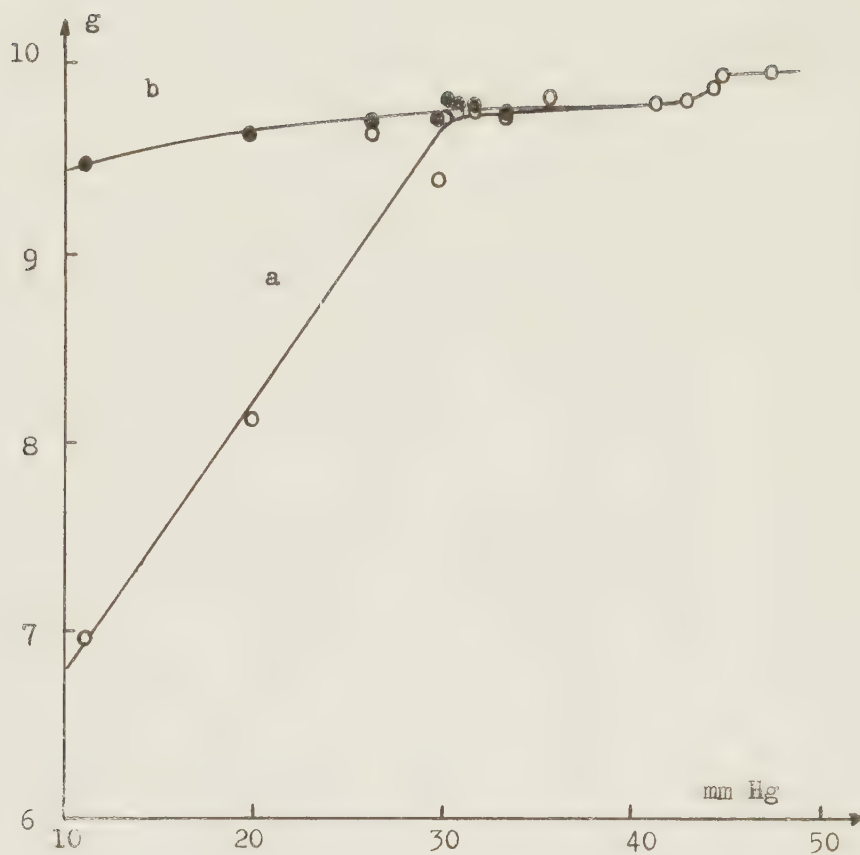


Figure 27 - Cycle bas de température. Bilan de métal.
 a - évolution, en fonction de la pression,
 du poids de la boule d'aluminium
 b - courbe de poids total d'aluminium retrouvé.

l'une à 45 mm Hg, l'autre à 30 mm Hg. La première correspond à une atténuation brusque de la réaction de l'aluminium sur la cryolithe. Au-delà de 45 mm Hg, le poids initial de métal soit 10 g, est pratiquement retrouvé. La faible consommation est alors due à la réaction de libération de sodium, dont la conséquence est un enrichissement du bain résiduel en AlF_3 (voir plus loin les résultats de l'analyse). Entre 30 et 45 mm Hg, cette consommation est plus importante, et elle ne dépend que très peu de la pression.

En dessous de 30 mm Hg, les pertes de métal sont considérables, et elles croissent quand diminue la pression. De nombreuses billes d'aluminium se forment dans les condensats. On remarque que la courbe b de la figure 27, qui donne, en fonction de la pression, la somme des poids de la boule et des billes, ne présente qu'une discontinuité, à 45 mm Hg.

3- Analyse chimique des résidus de bains et des condensats:

On sait (1)(2) qu'en l'absence d'aluminium, la composition des vapeurs est plus riche en AlF_3 que la composition du liquide et en conséquence, le bain résiduel s'enrichit en NaF (courbe b de la figure 28).

En présence de métal au contraire, le bain résiduel s'enrichit en AlF_3 , et cela dans tout le domaine de pression étudié, jusqu'à 750 mm Hg. L'évolution de la composition en fonction de la pression est donnée par la courbe de la figure 28 jusqu'à 50 mm Hg.

Les condensats, une fois séparés des billes d'aluminium, ont été ici analysés dans les mêmes conditions que les bains résiduels. Mais cela n'a pu être effectué que pour ceux recueillis en dessous de 45 mm Hg environ, car au-delà les masses de condensat formées deviennent rapidement trop faibles. La variation du % d' AlF_3 , en fonction de la pression, est donnée par la figure 29. Au-dessus de 30 mm Hg, et jusqu'à 45 mm Hg environ, l'excès d' AlF_3 dans les condensats se stabilise à 1,5 % en poids environ. En dessous de

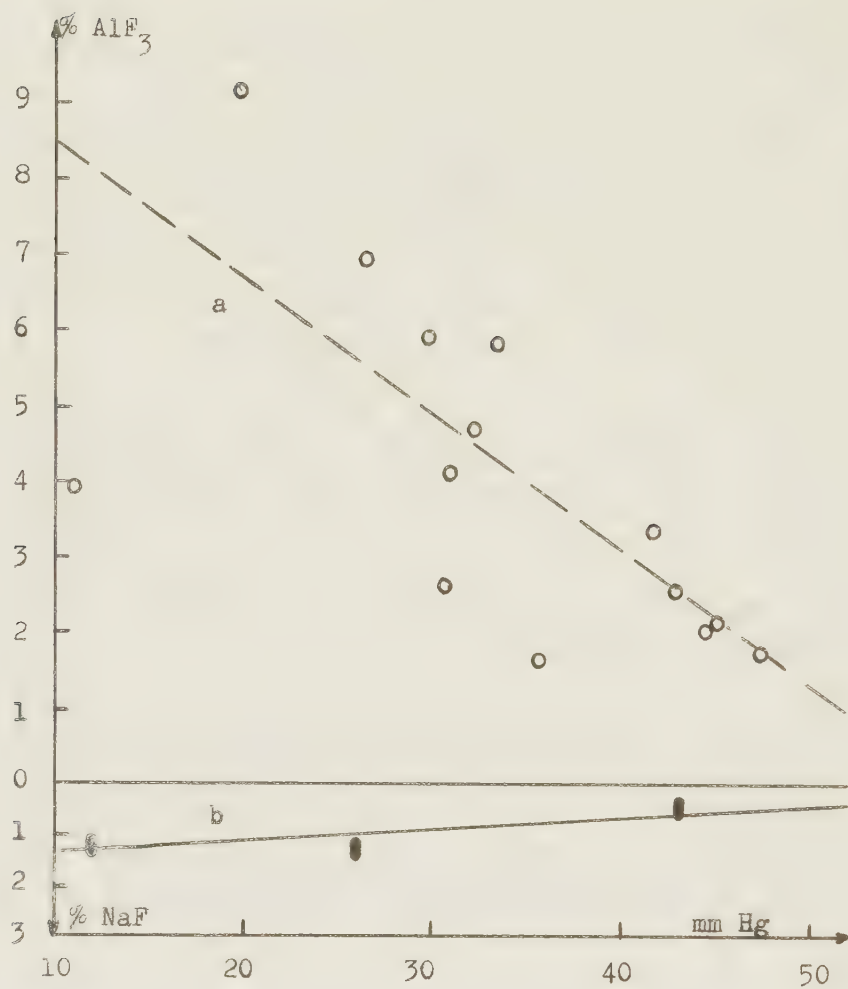


Figure 28 - Cycle bas de température. Variation de la composition du bain résiduel en fonction de la pression.

courbe a : enrichissement en AlF_3 en présence d'aluminium

courbe b : enrichissement en NaF en l'absence d'aluminium

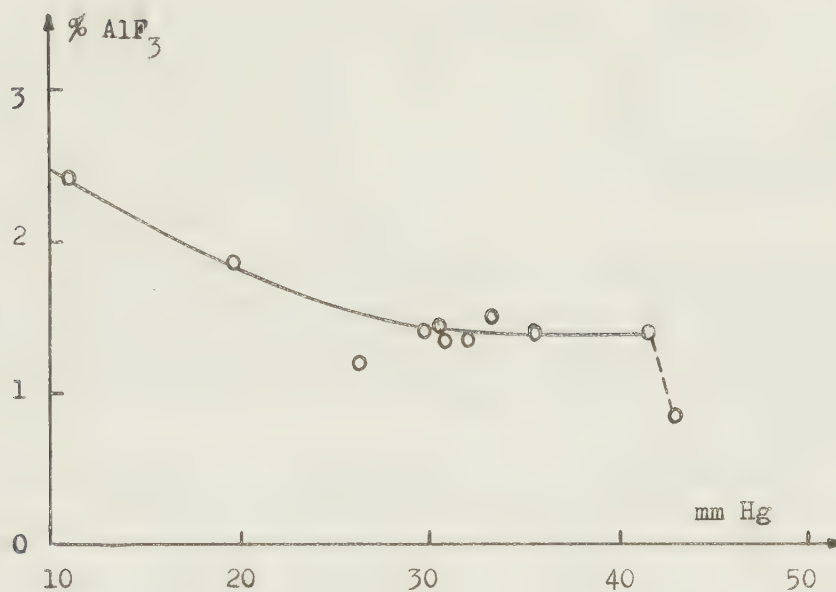


Figure 29 - Cycle bas de température. Variation, en fonction de la pression, de la composition des condensats (enrichissement en AlF_3)

30 mm Hg, il augmente lorsque la pression diminue et cette formation accrue d' AlF_3 ne peut provenir que de la dismutation du monofluorure, suivant la réaction :



C - CONCLUSION :

Ces résultats peuvent s'interpréter de la manière suivante, en tenant compte des conclusions de la troisième partie, qui montrent que c'est beaucoup plus sur le composant NaF que sur le composant AlF_3 que l'aluminium réagit.

Le dégagement de sodium peut résulter de deux réactions :



Elles rendent compte toutes deux de l'enrichissement du bain résiduel en AlF_3 .

Mais seule la réaction (1) s'effectue au-dessus de 45 mm Hg, bien qu'elle soit déjà très atténuée, tandis que sous pression réduite, et surtout en dessous de 30 mm Hg, c'est la réaction (2) qui prédomine.

La formation de carbure par la réaction (44)



peut avoir lieu, diminuant la formation d' AlF , et par conséquent la quantité de billes d'aluminium formée dans les condensats. Si aux fortes pressions la formation d' AlF n'a pu être mise en évidence, la réaction précédente peut en être la cause.

III- ELARGISSEMENT DU CYCLE DE TEMPERATURE, LES EXPERIENCES ETANT EFFECTUEES SOUS LA PRESSION ATMOSPHERIQUE.

Les résultats précédents ont montré qu'au-dessus de 45 mm Hg, et en dessous de 1050°C, la réaction de l'aluminium sur la cryolithe est très faible. On peut considérer cette pression de 45 mm Hg comme une pression critique au-dessus de laquelle la réaction n'a pratiquement plus lieu.

Si maintenant le cycle de température est élargi, la température limite devenant par exemple 1100°C, on peut s'attendre à ce que la valeur de la pression critique soit modifiée. Effectivement, d'après le tableau 18, elle se situe au voisinage de 50 mm Hg.

Il est donc certain qu'en opérant sous la pression atmosphérique, on se place dans des conditions très éloignées de celles dans lesquelles la réaction de l'aluminium sur la cryolithe est vive. Le cycle de température peut même être très élargi, en température et en durée sans que la réaction soit accélérée. Nous comparerons ici encore les vitesses d'évaporation en présence et en l'absence d'aluminium, notre but étant d'obtenir, par extrapolation, les résultats correspondants aux conditions d'exploitation des cuves industrielles.

A - APPAREILLAGE ET MODE OPERATOIRE

Les expériences sont toujours conduites dans le même appareil d'ébullition, mais maintenant, sous pression atmosphérique d'argon, en comparant les résultats obtenus avec 56 g de cryolithe pure et 50 g de cryolithe en présence de 10 g d'aluminium. Le mélange est maintenu pendant 1h30 à une température variable entre 1010 et 1200°C. La valeur est toujours contrôlée à l'aide d'un thermocouple en chromel-alumel protégé par une gaine d'acier inoxydable,

TABLEAU 18

Elargissement du cycle de température -

-Température limite : 1100°C

Composition du bain poids de Cryolithe en g	poids d'Al métal en g	Pression d'argon en mm Hg	Palier de solidification	Aspect du tracé de l'enregistre- ment de la température	Pertes de poids du bain en g	Poids de la boule d'Al en g
56	0	50,88	à 1002°C	lignes bien dessinées	0,56	
50	10	27,66	très imprécis	lignes très accidentées	25,26	9,51
50	10	32,67	imprécis	lignes accidentées	22,18	9,52
50	10	45,15	à $\approx$ 1002°C	lignes accidentées	12,32	9,51
50	10	51,23	à 1002°C	lignes bien dessinées	0,71	9,9

elle-même gainée de graphite.

Dans ces conditions, les enregistrements de température en présence de métal ne présentent pas d'irrégularités, le tracé en dents de scie n'apparaissant jamais. On en conclut que sous la pression atmosphérique, la réaction entre le métal et le bain n'est pas vive, même à 1200°C.

Cette conclusion est confirmée et précisée, après refroidissement, par les déterminations suivantes, toujours effectuées de la même manière :

- 1- comparaison des pertes de poids du bain en présence et en l'absence d'aluminium,
- 2- bilan de métal,
- 3- analyse chimique des résidus de bains en présence et en l'absence d'aluminium.

B - RESULTATS :

1- Pertes de poids du bain :

Les pertes de poids du bain sont récapitulées dans le tableau 19 en ce qui concerne les bains exempts d'aluminium, et dans le tableau 20 pour les bains contenant ce métal. Les courbes de pertes de poids en fonction de la température sont données sur la figure 30. Les valeurs obtenues en l'absence de métal (courbe a) sont très peu dispersées; par contre, en présence d'aluminium, la dispersion a été importante dans une première série de mesures. On sait que l'aluminium augmente considérablement la mouillabilité du graphite par la cryolithe (42), et le bain diffuse alors en partie au travers du creuset. Cette diffusion modifie nettement l'aspect du creuset après expérience, et elle est confirmée par le fait qu'en présence de métal les poids de condensats recueillis sont sensiblement plus faibles que les pertes de poids du bain. De plus, la dif-

TABLEAU 19

Bains de cryolithe en l'absence d'aluminium

Bains	t °C	Pertes de poids du bain en g	Composition du bain résiduel	
			% NaF	% AlF_3
a	1008	0,1838		
b	1027	0,31	0,231	
c	1048	0,5863		
d	1067	0,49		0,214 #
e	1088	0,6766		
f	1108	0,84	0,29	
g	1128	0,9858		
h	1149	1,24	0,46	
i	1170	1,2553		
j	1189	1,77	1,275	

Valeur manifestement aberrante

TABLEAU I.

Bains de cryolithe en présence d'aluminium

1ère SERIE DE MESURES

Bains	°C	Pertes de poids du bain en g	Poids de la boule d'Al en g	Perte totale d'Al en g	Composition du bain résiduel % en poids d'AlF ₃
1a	1008	0,530	9,603	0,397	2,8
2	1021	0,540	9,605	0,395	
3b	1027	1,84	9,296	0,704	5,12
4c	1048	1,718	9,057	0,943	8,05
5	1059	2,085	8,862	1,138	
6d	1067	2,42	8,73	1,27	9,44
7	1079	3,050	9,037	0,963	
8e	1086	2,522	8,67	1,03	9,07
8f	1088	4,27	8,932	1,068	
9	1090	6,482	8,917	1,083	
10i	1108	2,11	8,881	1,119	9,24
11g	1120	1,623	8,748	1,252	11
12h	1138	3,42	8,616	1,384	12,55
13j	1155	1,445	8,438	1,562	
14k	1177	5,50	8,329	1,671	14,25

2ème SERIE DE MESURES

1010	1010	0,401	9,752	0,248	
1020	1020	0,743	9,693	0,307	
1030	1030	0,71	9,646	0,354	
1040	1040	1,113	9,314	0,686	
1050	1050	1,365	9,197	0,801	
1060	1060	1,638	9,178	0,822	
1070	1070	1,876	9,079	0,921	
1080	1080	2,218	8,932	1,068	

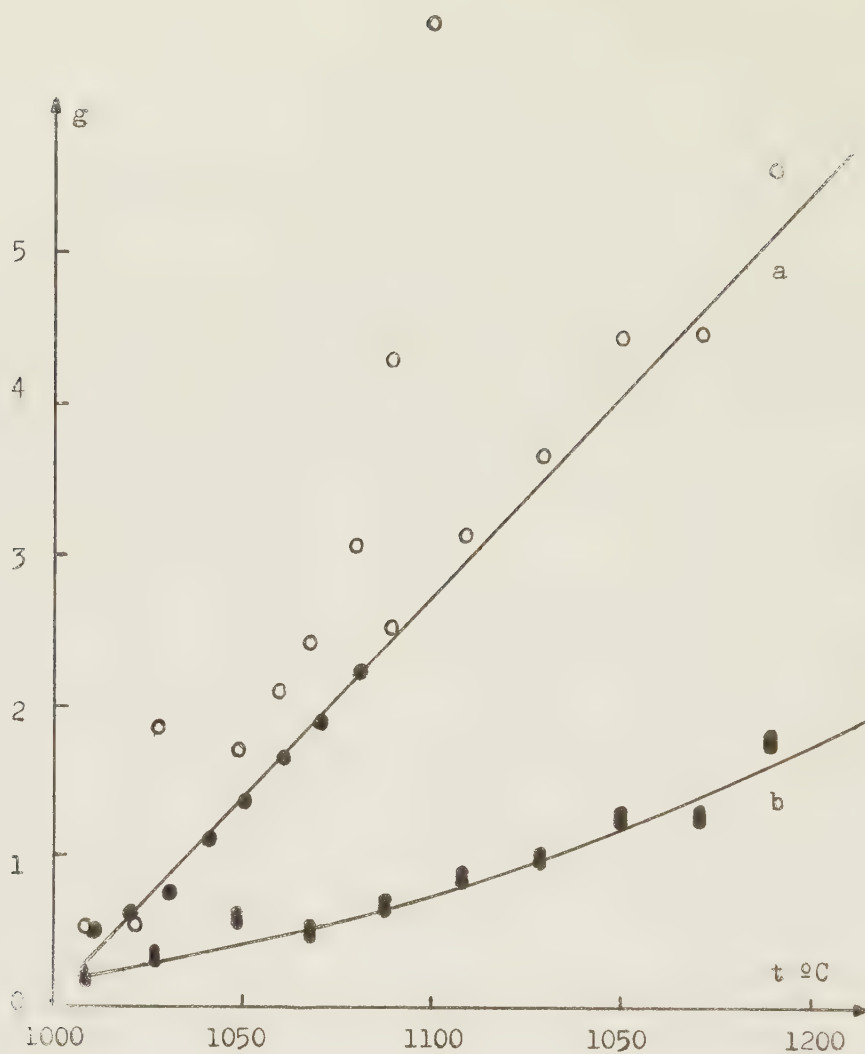


Figure 30 - Pertes de poids du bain de cryolithe, en fonction de la température d'expérience, pendant un chauffage de 1 h 30 sous la pression atmosphérique.

courbe a : en présence de métal

1ère série de mesures ○

2ème série de mesures ●

courbe b : en l'absence de métal

■

fusion du bain au travers du graphite dépend de l'histoire antérieure du creuset. Effectivement, la dispersion des résultats s'accroît plus en utilisant un creuset neuf à chaque manipulation. C'est le cas de la deuxième série de mesures, et la courbe b de la figure 30 relative aux mesures en présence d'aluminium peut être considérée comme satisfaisante.

Le rapport des pertes de poids obtenues en présence et en l'absence de métal, (calculé au tableau 21 à partir des courbes a et b de la figure 30) est porté en fonction de la température d'expérience sur la figure 31. Il est confirmé, bien que la réaction du métal sur le bain soit, à 1000°C et sous pression atmosphérique, très atténuée, que c'est cette réaction qui est responsable de l'accroissement de la volatilité du bain en présence de métal, qui est environ double de celle que l'on mesure en l'absence de métal.

Considérant que ce rapport des pertes de poids représente le rapport des volatilités, et connaissant la pression de vapeur de la cryolithe (1)(2) en l'absence d'aluminium et pour différentes températures, on peut calculer les valeurs des pressions de vapeur en présence d'aluminium (tableau 21). La courbe de pression de vapeur ainsi obtenue est donnée par la courbe c de la figure 32. Les courbes a et b sont le rappel de celles de la figure 23, à savoir la courbe de vaporisation de la cryolithe en présence de métal obtenue par extrapolation à % en poids d' AlF_3 nul, des températures d'évaporation des mélanges AlF_6Na_3 - AlF_3 (courbe a) (3ème partie) et la courbe d'ébullition de la cryolithe en l'absence de métal (courbe b) (1)(2).

La figure 32 fait apparaître la coïncidence des courbes a et c, surtout en dessous de 1100°C. Les résultats acquis dans la troisième partie se trouvent ainsi confirmés.

2- Bilan de métal :

Le bilan de métal est donné par le tableau 20. Un fait

TABLEAU 21

t °C	$1/T.10^3$	pmm Hg cryolithe	Pertes de poids du bain cryo.pure	Pertes de poids du bain cryo.+Al	Rapport des pertes de poids	pmm Hg cryo. + Al par pertes de poids	log pmm Hg cryo. + Al par pertes de poids
1010	0,779	2,6	0,2	0,35	1,75	4,55	0,658
1020	0,773	2,8	0,25	0,6	2,4	6,72	0,828
1030	0,767	3,4	0,325	0,85	2,62	8,9	0,95
1040	0,761	4	0,4	1,1	2,75	11	1,041
1050	0,755	4,85	0,46	1,38	3	14,55	1,163
1060	0,750	5,8	0,525	1,62	3,09	17,9	1,253
1080	0,739	8	0,65	2,15	3,31	26,5	1,423
1100	0,728	10,7	0,79	2,7	3,42	36,55	1,563
1140	0,707	19,5	1,09	3,75	3,44	67,1	1,827
1180	0,688	37	1,5	4,8	3,2	118,5	2,074

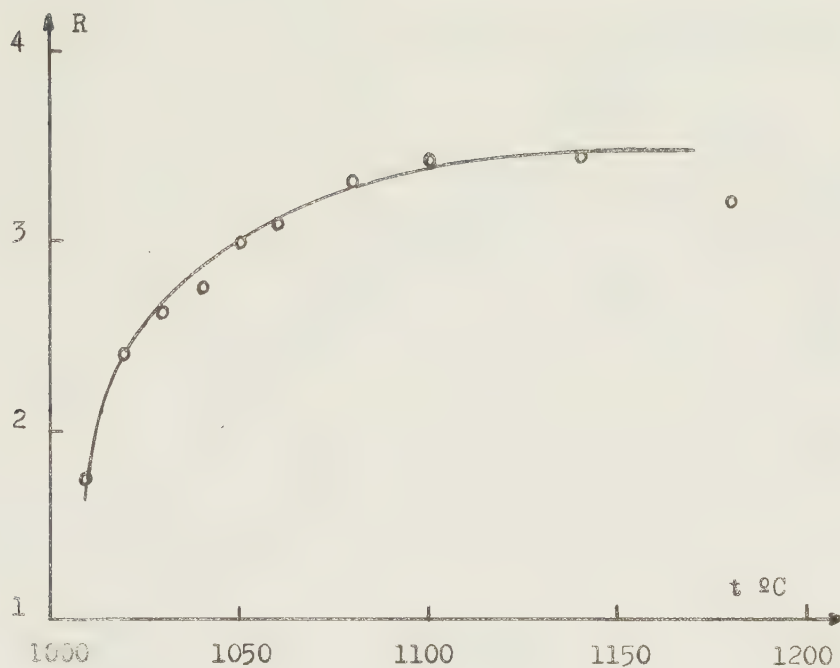


Figure 31 - Rapport, en fonction de la température d'expérience, des pertes de poids, du bain de cryo-lithe, obtenues en présence et en l'absence d'aluminium pendant un chauffage de 1 h 30 sous la pression atmosphérique.

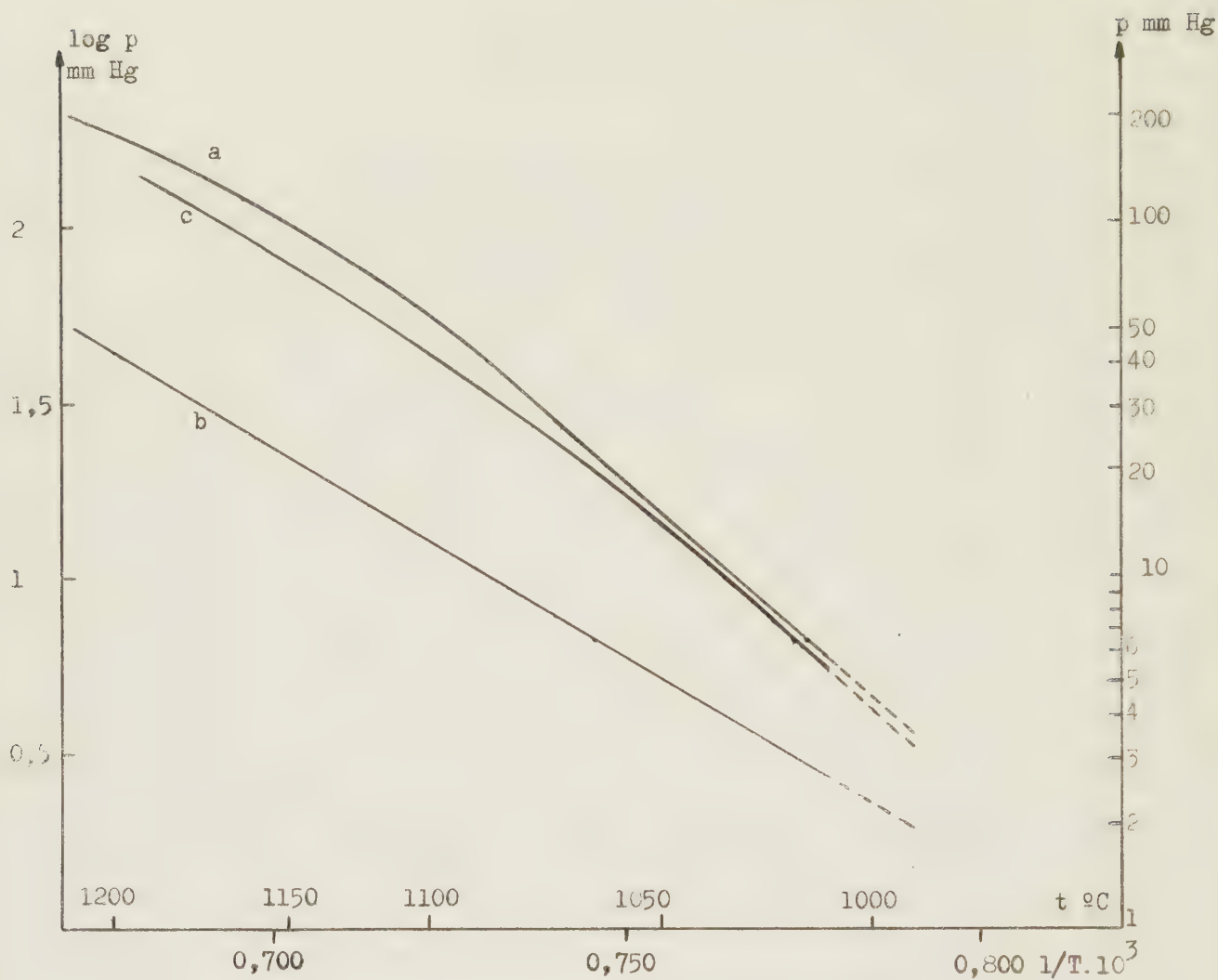
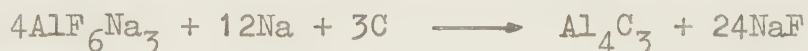


Figure 32 - a - courbe de vaporisation de la cryolithe en présence d'aluminium obtenue par extrapolation à % en poids d' AlF_3 nul des isobares de température de vaporisation des mélanges AlF_6Na_3 - AlF_3 et donnée par la figure 23.
 b - courbe de vaporisation de la cryolithe en l'absence d'aluminium (1)(2).
 c - courbe de vaporisation de la cryolithe en présence d'aluminium obtenue par comparaison des vitesses d'évaporation en présence et en l'absence de métal.

important est que sous la pression atmosphérique aucune bille de métal ne se forme dans les condensats, même pendant un long chauffage d'1h30 à 1200°C. La formation du sous-fluorure AlF ne peut donc être sensible que sous pression réduite, et à une température au moins égale à celle de vaporisation.

La perte de métal pendant un temps donné d' 1h30 croît avec la température. Elle est de 0,4 g à 1010°C, et atteint 1,7 g à 1200°C (fig.33). Cela montre que la réaction métal-sel, bien que très atténuée, subsiste. A 1010°C, la formation de carbure est reconnue par l'observation de traces jaunes. On peut admettre, comme DEWING (45), que cette formation s'effectue par la réaction:



Mais la réaction (44)



n'est pas non plus impossible, s'opposant à la formation de billes d'aluminium dans les condensats.

3- Analyse des bains résiduels :

La réaction métal-sel, bien qu'elle soit faible, est confirmée par l'enrichissement des bains en AlF_3 (tableau 20), tandis qu'en l'absence de métal on observe un enrichissement (beaucoup moins important), en NaF (tableau 19) [résultat en accord avec les résultats précédents (1)(2)] .

Sur la figure 34, les résultats sont représentés en fonction de la température d'expérience. La courbe b concerne les bains sans aluminium, et la courbe a ceux en présence de métal. L'enrichissement en AlF_3 du bain résiduel (courbe a) croît avec la température. Une nette corrélation apparaît entre cet enrichissement et la perte d'aluminium (fig.35) due à la réaction :



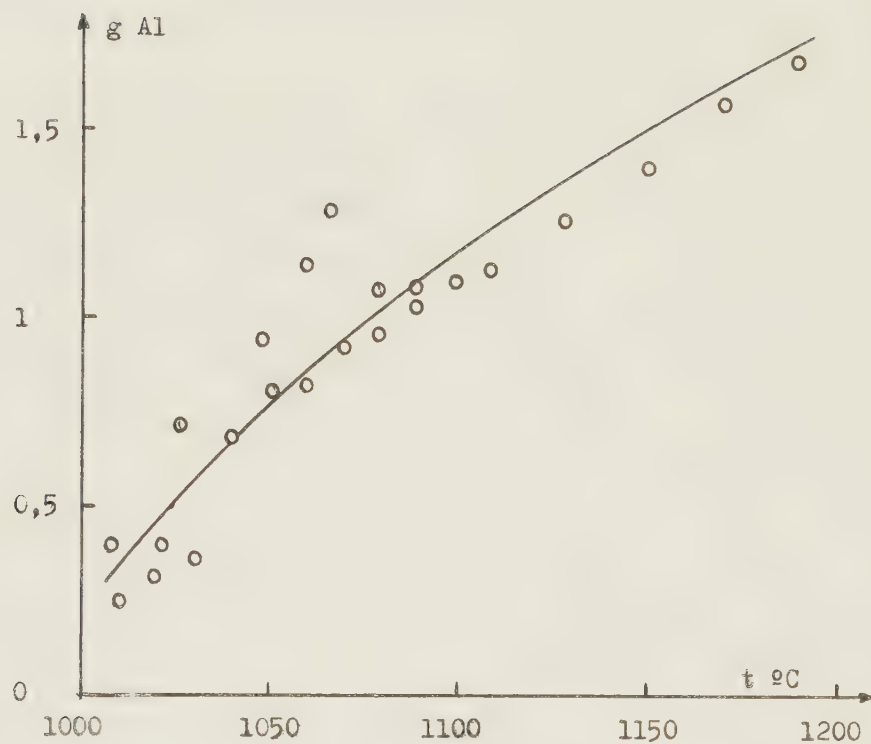


Figure 33 - Perte totale d'aluminium en fonction de la température d'expérience pendant un chauffage de 1 h 30 sous la pression atmosphérique.

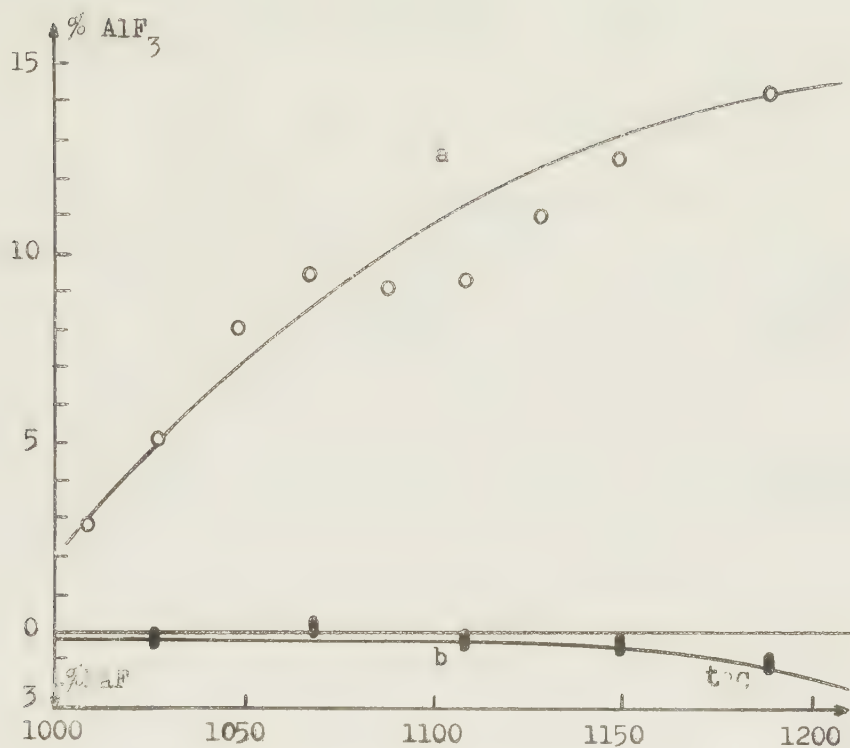


Figure 34 - Variation, en fonction de la température d'expérience, de la composition du bain de cryolithe, pendant 1 h 30 de chauffage sous la pression atmosphérique.

courbe a : en présence d'aluminium (enrichissement en AlF_3)

courbe b : en l'absence d'aluminium (enrichissement en NaF)

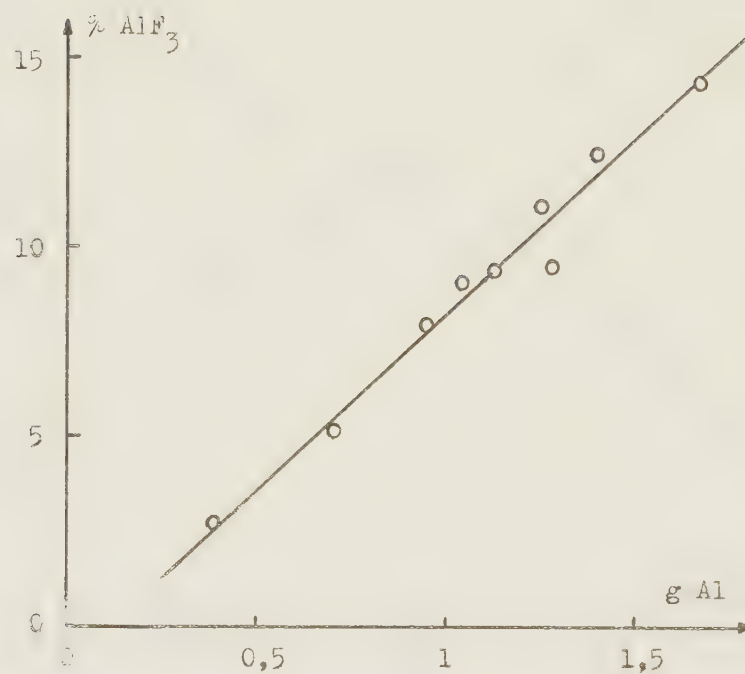


Figure 35 - Enrichissement du bain en AlF_3 en fonction de la consommation d'aluminium (chauffage d' 1 h 30 à différentes températures entre 1010 et 1200 °C sous la pression atmosphérique).

C - CONCLUSION

Ces résultats confirment que sous la pression atmosphérique et jusqu'à 1200°C, l'action de l'aluminium sur la cryolithe est très faible. Une seule réaction, à savoir :



se produit. La formation de sous-fluorure n'est pas décelée.

Les résultats obtenus sous la pression atmosphérique en élargissant le cycle de température confirment ceux de la troisième partie, à savoir que la volatilité de la cryolithe en présence d'aluminium est environ doublée vers 1000°C.

A cette température, et sous la pression atmosphérique, la consommation de métal est déjà sensible (environ 0,2 g pour une durée d'expérience d' 1h30), et la conséquence est un enrichissement du bain en AlF_3 d'environ 2 % en poids.

CONCLUSION

DISCUSSION ET INTERPRETATION DES RESULTATS OBTENUS
EN PRESENCE D'ALUMINIUM.

Ce travail montre que la volatilité des mélanges à base de cryolithe fondue est considérablement augmentée en présence d'aluminium métallique. Ainsi celle de la cryolithe pure, dans les conditions de l'électrolyse industrielle de l'aluminium, est doublée.

La méthode d'ébullition est directement applicable aux mélanges acides (excès d' AlF_3 par rapport à la composition $\text{AlF}_3, 3\text{NaF}$). A une pression donnée correspond une température à laquelle la pression des vapeurs devient égale à la pression appliquée, et le phénomène est alors comparable à une ébullition. La pression de vapeur, ou celle des produits de réaction, est directement mesurable.

C'est essentiellement sur le composant NaF , et peu sur le composant AlF_3 , que l'aluminium réagit. Les deux réactions suivantes doivent être retenues :



Le départ de sodium est caractérisé par l'enrichissement du bain en AlF_3 , et la formation de sous-fluorure l'est par la formation de billes d'aluminium dans les condensats.

Au-delà de 30 % en poids d' AlF_3 dans la cryolithe, l'action de l'aluminium sur le mélange est très atténuée, mais la réaction (1) a toujours lieu.

A 20 % en poids d' AlF_3 , la formation d' AlF est apparente et elle devient très vive aux teneurs inférieures. Les billes d'aluminium se forment dans les condensats, le mélange une fois fondu, et la température du palier de vaporisation est plus basse que la température d'ébullition du même mélange en l'absence d'aluminium.

Mais la méthode d'ébullition n'est plus applicable à la cryolithe pure, car l'évaporation des bains devient trop rapide, et le creuset se vide avant que le palier soit atteint. Il en est de même à fortiori pour les bains basiques.

Néanmoins, les résultats relatifs à la cryolithe pure peuvent être obtenus par extrapolation des résultats acquis pour les bains acides, ou par les mesures comparatives de vitesses de vaporisation en présence et en l'absence de métal.

Les mêmes réactions (1) et (2) que pour les bains acides sont à retenir pour la cryolithe pure. Sous pression réduite, c'est la formation de monofluorure qui est prédominante. Mais sous la pression atmosphérique, elle n'est plus sensible, et c'est la libération de sodium qui prédomine selon l'équation (1)

A l'équilibre $3\text{Na} + \text{AlF}_3 \rightleftharpoons 3\text{NaF} + \text{Al}$, correspondrait d'après JANDER et HEUMANN (47) une constante d'équilibre variant entre 0,03 et $2,7 \cdot 10^{-9}$ à 1090°C .

On peut noter aussi que la formation de sodium, reconnue par JOURINE (48) et PAZUKHIN (49), a pu être confirmée spectroscopiquement par STOKES et FRANK (50). FIENLIEB et PORTER (51) ont étudié l'équilibre Na-Al dans les mélanges fondus de cryolithe-alumine. AYLEN et SAMI (52) ont déterminé les activités du sodium dans ces mêmes mélanges. THONSTAD (53) indique qu'à 1000°C , 0,065 % d'Al et 0,090 % de Na se trouvent à l'état dissous. La proportion de Na dissoute croît avec la température.

La formation d'AlF dans la cryolithe pure, sous la pression atmosphérique, ne nous est pas apparue comme sensible, en notant cependant qu'il n'est pas impossible qu'il soit consommé par la réaction :

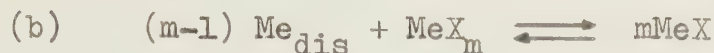
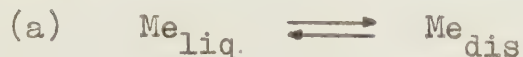


(des traces jaunes caractéristiques du carbure étant visibles). De nombreux auteurs (voir partie bibliographique) considèrent cependant le sous-fluorure comme une cause supplémentaire de perte d'aluminium dans les bains d'électrolyse. D'après DELIMARSKI et MARKOV (54), le mécanisme de réaction d'un métal avec ses propres halogénures fondus serait le suivant :

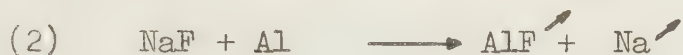
1- dissolution à l'état atomique dans le sel,

2- action sur le sel formant le sous-halogénure.

Les deux équilibres suivants doivent être considérés :



Tout compte fait, deux réactions entre l'aluminium et les bains à base de cryolithe sont thermodynamiquement possibles :



En dépit de leurs faibles constantes d'équilibre, plusieurs faits expérimentaux mettent ces réactions en évidence. C'est ainsi que HAUPIN (20) et SCHADLINGER (55) ont détecté du sodium et de l'aluminium dans les condensats formés sous atmosphère inerte par la cryolithe en présence d'aluminium. S'appuyant sur d'autres résultats expérimentaux, notamment la diminution de la vivacité de la réaction, entre CO_2 et les produits issus du mélange lorsque la teneur en AlF_3 croît (16), les auteurs concluent que c'est plutôt la réaction (2) que la réaction (3) qui provoque la dissolution de l'aluminium. Nous retrouvons là notre propre conclusion, à savoir que c'est sur le composant NaF beaucoup plus que sur le composant AlF_3 qu'agit l'aluminium.

Notons enfin qu'ANTIPIN (56) suppose la réalisation de l'équilibre :



dans les mélanges les plus riches en AlF_3 , le rapport $\text{Na}_2^+/\text{Al}^{3+}$ variant avec le rapport NaF/AlF_3 . On peut voir là une raison supplémentaire pour laquelle nous n'avons pas pu mettre en évidence la formation d'AlF aux fortes pressions.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - J. HOURIEZ ,
Thèse - Lyon - 1964 n°326
- 2 - M. ROLIN et J. HOURIEZ
Bull.Soc.chim.- 1964- p.891, 897, 900
- 3 - P.P. FEDOTIN et W. ILJINSKI,
Z.anorg.allg.Chem.-1913 - 80 - p.113
- 4 - M. ROLIN,
Bull.Soc.chim.-1960 - p.671
- 5 - M. ROLIN et M. BERNARD ,
Bull.Soc.chim.-1962 - p.429
- 6 - M.M. VETJUKOV, M.L. BLYNSTHEIN et V.P. PODYMOV,
Izvest.Vyshikh. Ucheb.Zavedenij- Tsvetnaya Metal.II
1959 n°6 p.126
- 7 - A. VAJNA et R. BACCHIEGA,
Metal Ital.-1960 - 52 - 8-p.481
- 8 - E.H. HOWARD,
J.amer.chem.Soc.-1954 - 76 - p.2041
- 9 - H. GINSBERG et K. RESCH,
Erzberghan Metalhütt- 1960 - 13 - 11 - p.523
- 10- H. GINSBERG et A. BOHM,
Z.elektrochem.- 1957 - 61 - p.315
- 11- A.I. ZHURIN,
Metallurg.- 1934 - 1 - p.89; 4 p.87
- 12- A.I. ZHURIN ,
Legkie metally- 1937 - 5 - p.27
- 13- M. FERBER,
Symposium sur l'électrolyse des sels fondus
Milan 1960 (mai)
- 14- R.V. SVOBODA,
Dissertations autorreferat Leningrad Vami 1955
- 15- G.A. ABRAMOV,
Theoretische Grunlagen des Electrometallurgies des
Aluminiums (russe)
Metallurgisdat - 1953 - S 190
- 16- A.A. REVAZYAN,
Tsvetnye metally- 1960- 33 - n°8 p.51
- 17- K. GRJOTHEIM,
Aluminio - 1953- 22 - p.679

- 18 - K. GRJOTHEIM,
Kgl.Norske Vid. Selsk Skrift - 1957 - 2 - p.1
- 19 - J.P. Mc.GEER,
J.Chem.Ed. - 1952 - 29 - p. 534
- 20 - W.E. HAUPIN ,
J.electrochem.Soc. - 1960 - 107 p.23 et p.226
- 21 - R.V. SVOBODA et V.P. MASHOVEC,
Vzaimodejstvie mezhdru metallomi elektrolitom
aluminiumevykh vann, Autoreferat dissertacii VAMI, 1955
- 22 - R.V. SVOBODA et V.P. MASHOVEC,
Trudy Vami - 1957 - 39 - p. 307
- 23 - R.V. SVOBODA et V.P. MASHOVEC,
Zh. priklad Khim.- 1959 - 32 - p.2157
- 24 - L.N. LASHKIN ,
Dissertations autorreferat LPI - 1949
- 25 - A.I. BELJAEV, E.A. ZHEMCHUZHINA et L.A. FIRSANOVA
Tsvetnye metally - 1953 - 1- p.54
- 26 - A.Ja. RADIN,
Doklady Vysshej Shkoly razdel "Metallurgija" -1958- 4 -
- 27 - A.I. BELJAEV et L.A. FIRSANOVA,
L'aluminium monovalent dans les processus métallur-
giques Moscou- 1959- (traduction française par
G. SIMONOVITCH)
- 28 - G.D. ROCHESTER ,
Phys.Rev. - 1939 - 56 - p. 305
- 29 - MORAVIEC,
Poluchenie chistogo aljuminija cherez subsoedinenija
Softorom, klorom, Kislородom i seroj, M.C.M. SSSR ,
Izd. C.N.T.B. - 1946 - 897
- 30 - A.Ju. BAJMAKOV,
Trudy LPI - 1957 - 188 - p. 156
- 31 - S.A. SEMENKOVITCH,
Trudy Vsesoyuz Alyumin Magnievi
Inst. - 1960 - 44 - p. 133
- 32 - M. ROLIN et M. REY,
Bull. Soc.chim. - sous presse

- 33 - J.V. LEPORE et J.R. VAN WAZER,
U.S. Atomic Energy Commission MDDC - 1948 - p.1188
- 34 - M. ROLIN ,
Bull.Soc.chim.-1960 - p.267
- 35 - P. KUSCH ,
J.chem.Phys.-1953 - 21 - p. 1424
- 36 - R.C. MILLER et P. KUSCH ,
J.chem.Phys.-1956 - 25 - p. 860
- 37 - S.H. BAUER, R.M. DINER et R.F. PORTER,
J.chem.Phys.- 1957 - 61 - p. 358
- 38 - M.EISENSTADT, G.M. ROTHBERG et P. KUSCH,
J.chem.Phys. - 1958 - 29 - p. 797
- 39 - J. BERKOWITZ et W.A. CHUPKA,
J.chem.Phys.- 1958 - 29 - p.653
- 40 - L. BREWER et E. BRACKETT,
Chem.Rev.-1961 - 61 - p. 425
- 41 - C.J. O'BRIEN et K.K. KELLEY,
J.amer.chem.Soc.-1957 - 79 - p. 5616
- 42 - L.N. ANTIPIN, S.F. VAJENIN et SALNIKOV,
Zh. priklad . Khim.-1958 vol.31- 7 - p. 1103
- 43 - O. ALBERT et H. BREIT,
Aluminium Ranshaffen Mitteilungen-Juin 1955 n°3
- 44 - T.G. PEARSON et J. WADDINGTON,
Discuss.Faraday Soc.-1947 - 1 - p.307
- 45 - E.W. DEWING ,
Trans.met.Soc. AIME -Déc.1963 - p. 1328
- 46 - M. ROLIN,
Bull.Soc.chim.- 1960 - p. 671
- 47 - W. JANDER et H. HEUMANN,
Z.anorg.allg.Chem.- 1938 - 239 - p.65
- 48 - JOURINE,
Legkie metally - Mai-Juin 1937- n°5-6 p.27

- 49 - V.A. PAZUKHIN,
Usp. Khim.- 1952 - 21 - p. 343
- 50 - J.J. STOKES et W.B. FRANK,
Extracture Metallurgy of Aluminium Vol.II
G. Gerard editor Interscience New-York- 1963- p.3
- 51 - M. FIENLIEB et B. PORTER,
J.electrochem.Soc.- 1956 - 103 p. 231
- 52 - P.E. J. AYLEN et C.S. SAMIS
Stanford Univ.Publ. Univ.Ser.Geol.Sci. 9(1)- p. 391
(in C.A.- 1965 - 62 - p. 10088 f)
- 53 - J. THONSTAD,
Canad. J.Chem.- 1965 - 43 (12)- p.3429
- 54 - I.U.K. DELIMARSKI et B.F. MARKOV,
Electrochemistry of fused salts (traduction américaine)
by the Sigma Press.Pub. - 1961 - p. 201
- 55 - R. SCHADLINGER
Aluminio - 1953 - 22 - p. 691
- 56 - L.N. ANTIPIN,
J.phys.Chem. (USSR)- 1956- 29 - p.1668

TABIE DES MATIERES

	<u>Pages</u>
INTRODUCTION	13
PREMIERE PARTIE - Bibliographie	17
I - Diagrammes solide-liquide et liquide-vapeur des mélanges NaF-AlF ₃ en l'absence d'aluminium...	19
II - Solubilité de l'aluminium dans les mélanges à base de cryolithe- Libération de sodium - Formation de sous-fluorure	21
DEUXIEME PARTIE - Application de la méthode de transport. Evolution, en fonction de la température et en l'absence d'aluminium, des courbes isothermes de masse molaire moyenne des vapeurs.....	27
I - Introduction	29
II - Partie expérimentale	30
III - Résultats	34
IV - Conclusion	55
TROISIEME PARTIE - Application de la méthode d'ébullition. Volatilité des bains à base de cryolithe fondue en présence d'aluminium métallique.....	57
I - Introduction	59
II - Appareillage - Mode opératoire	60
III - Mise en évidence de l'action de l'aluminium sur le bain. Diagramme d'ébullition en présence d'aluminium	63
IV - Etude des résidus de bains et des condensats.	72
V - Conclusion - Courbe d'ébullition de la cryolithe pure en présence d'aluminium.....	93
QUATRIEME PARTIE - Etude particulière de la volatilité des bains de cryolithe fondue en présence d'aluminium métallique	99
I - Introduction	101
II - Cycle bas de température sous pression variable	102
III - Elargissement du cycle de température , les expé- riences étant effectuées sous la pression atmosphérique	115
CONCLUSION - Discussion et interprétation des résultats obtenus en présence d'aluminium.....	131
BIBLIOGRAPHIE	137

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

PYROMETRIE DE CONTACT AUX TEMPERATURES SUPERIEURES A 1500°C.

Vu :
Les Membres du Jury

MM. M. PRETTRE
C. EYRAUD
M. ROLIN

Vu et Approuvé :
Le Doyen de la Faculté des Sciences

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :
LYON, le 27 Septembre 1966

Le Recteur ,
Président du Conseil de l'Université,

P. LOUIS

